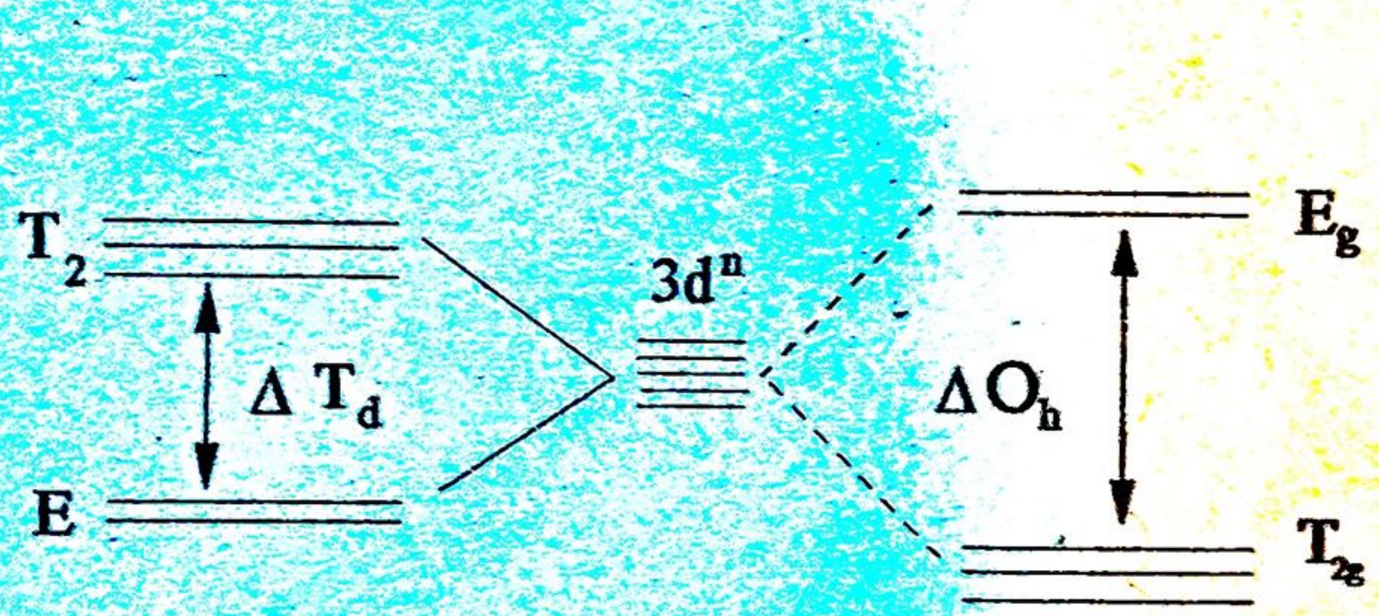
TUDOR ROȘU

TEORIA ELECTRONICĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE



TUDOR ROȘU

3/513

TEORIA ELECTRONICĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE

603061
B.C.U. IASI

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

CUPRINS

1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE MECANICĂ CUANTICĂ 5
1.1. Ecuația lui Schrödinger 6
1.2. Particule în mișcare liberă 12
1.3. Particule în rotație 16
1.4. Atomii hidrogenoizi în mecanica ondulatoare 21
2. SIMETRIA MOLECULELOR 30
2.1. Compunerea operațiilor de simetrie 32
2.2. Reprezentările grupurilor de simetrie 34
2.3. Teoreme asupra reprezentărilor 38
2.4. Modul de obținere al caracterelor și reprezentărilor ireductibile 39
2.5. Teoria hibridizării 41
2.5.1. Hibridizarea digonală 44
2.5.2. Hibridizarea trigonală 45
2.5.3. Hibridizarea tetraedrică 53
2.5.4. Hibridizarea plan pătrată .....
2.5.5. Hibridizarea bipiramidală trigonală .....
2.5.6. Hibridizarea octaedrică .....
3. TEORII CUANTICE ALE LEGĂTURII CHIMICE ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE 6
3.1. Teoria câmpului cristalin 69
3.1.1. Combinații complexe octaedrice ce conțin ionul metalic cu un singur electron $(d)^1$ 69
3.1.2. Combinații complexe octaedrice cu ioni centrali care posedă configurație electronică $(3d)^2$ 74
3.1.2.1. Configurația $(3d)^2$ într-un complex octaedric în metoda câmpului puternic 74
3.1.2.2. Configurația $(3d)^2$ într-un complex ectaedric în metoda câmpului slab 80
3.1.3. Configurația $(3d)^3$ în câmpul liganzilor de simetrie octaedrică 85
3.1.4. Configurația $(3d)^4$ în câmp de simetrie octaedrică 9

3.1.5. Configurația $(3d)^5$ în câmp de simetrie tetraedrică 94
3.1.6. Proprietăți magnetice ale combinațiilor complexe în teoria câmpului cristalin 107
3.2. Metoda legăturii de valență 110
3.3. Metoda orbitalilor moleculari 111
3.3.1. Tipuri de metode semiempirice de orbitali moleculari 113
3.3.1.1. Metoda de tip NOOD, CNDO, INDO și PPP 113
3.3.1.2. Metoda LCAD 117
a) Combinații complexe octaedrice 121
b) Combinații complexe tetraedrice 136
3.3.1.3. Modelul acoperirii angulare 144
4. REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN 153
4.1. Hamiltonianul ionului paramagnetic introdus într-o rețea cristalină 156
4.2. Influența simetriei câmpului cristalin asupra scindării nivelelor energetice ale ionilor metalici în combinații complexe 159
4.3. Hamiltonianul de spin 165
BIBLIOGRAFIE 176

1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE MECANICĂ CUANTICĂ

Funcția de undă. Mecanica cuantică se bazează pe un sistem de idei fundamentale, aplicabile oricărui sistem fizic (atomi, molecule sau corpuri macroscopice). Aceste idei fundamentale sunt rezultatul unui șir întreg de date experimentale asupra sistemelor fizice și, ca atare, rezultatele aplicării metodelor cuantice în probleme fizice concrete sunt verificate de experiență.

Pentru descrierea stării unui sistem fizic se folosește noțiunea de vectori de stare, sau ket. Un ket de notează, după Dirac, cu $|\alpha>$, litera α fiind caracteristică ket-ului.

Starea sistemului fizic considerat va fi descrisă de un anumit vector de stare. Alături de vectorul ket amintit mai sus, în mecanica cuantică se mai folosește și noțiunea de vectorul bra, notat $<\alpha|$.

În mod obișnuit, vectorii de stare se prezintă sub forma unor funcții continue, denumite funcții de undă. Pentru cazul unei singure particule, funcția de undă, notată cu $\psi(\vec{r})$, depinde de vectorul de poziție al particulei. Ea satisface condiția de normare

$$\int |\Psi(r)|^2 \cdot dv = 1 \qquad 1.1.$$

unde dv este elementul de volum din spațiul tridimensional. În cazul unui sistem format din mai multe particule, vectorii de stare sunt funcții de coordonatele celor k particule $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_k)$ și satisfac condiția de normare.

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_k)|^2 dv = 1 \qquad 1.2.$$

Mărimi fizice observabile. Pentru a putea vorbi de compararea rezultatelor teoretice cu cele experimentale, trebuie să se precizeze mărimile matematice care acționează asupra vectorilor de stare și care se asociază mărimilor fizice observabile (energia, impulsul, momentul cinetic etc.). Aceste mărimi matematice sunt operatorii hermitici. Un operator reprezintă o regulă conform căreia oricărui

vector de stare i se asociază un alt vector de stare. În cazul în care aplicarea operatorului liniar A asupra vectorului ..u" conduce la același vector înmulțit cu constanta a.

$$Au = au \qquad 1.3.$$

se spune că ..a" este o valoare proprie a operatorului A, iar „u" vectorul propriu corespunzător. Operatorul liniar A se numește hermitic dacă pentru orice vector ket $|\alpha\rangle$ și pentru orice vector bra $\langle\beta|$ există egalitatea

$$\langle\beta|A|\alpha\rangle = \langle A\beta|\alpha\rangle \qquad 1.4.$$

Sistemul de vectori proprii $\{u_n\}$ ai unui operator hermitic se bucură de o importantă proprietate: oricare ar fi vectorul de stare, el poate fi dezvoltat după vectorii proprii ai operatorului, adică

$$\Psi = \sum C_a u_a . \qquad 1.5.$$

Mărimile fizice observabile ale unui sistem fizic se reprezintă în mecanica cuantică prin operatori hermitici.

1.1. *Ecuația lui Schrödinger*

Cu ajutorul undelor de Broglie se pot regăsi lesne condițiile de cuantificare ale lui Bohr, de la atomul H, tratându-l pe acesta ca pe un sistem capabil de unde staționare. Dacă electronul parcurge o „orbită" stabilă, el se găsește într-o stare staționară, în care nu radiază energie. Atunci undele de Broglie corespunzătoare trebuie să ia forme staționare, ceea ce e posibil doar pentru anumite valori ale lungimii de undă, depinzând de dimensiunile traiectoriei. Tot așa vibrațiile sonore ale unei coarde respectă condiția ca lungimea coardei să fie un multiplu de $\lambda/2$:

$$l = n\,\lambda/2 \qquad 1.6.$$

Vibrațiile dintr-un inel de oțel ar fi impuse de cerința ca perimetrul să fie egal cu un multiplu de λ.

În cazul de față traiectoria electronului - presupusa circulară trebuie să aibă, de asemenea, lungimea egală cu un multiplu de λ ceea ce duce la condiția:

$$2\pi r = n\lambda \qquad 1.7.$$

Înlocuind:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad 1.8.$$

se capătă:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad 1.9.$$

adică tocmai condiția de cuantificare a lui Bohr, din care mai pe urmă rezultă orbitele permise ale atomului H. Cuantificarea momentului cinetic nu e ceva misterios, inerent microcosmului - cum li se pare începătorilor - ci e o consecință logică a undelor staționare. Și în macrocosm aparatele producătoare de unde staționare se caracterizează prin anumite mărimi în expresia cărora apar numere întregi.

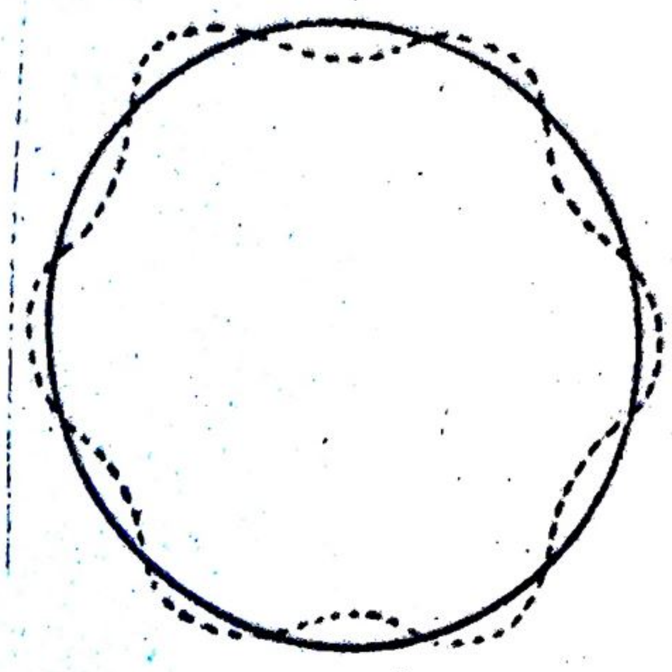


Fig. 1.1. Unda de Broglie în atomul de hidrogen.

Procedeul urmat mai sus este totuși simplist, căci - după câte s-a văzut - în mecanica ondulatoare nu se poate vorbi de circulația electronului pe orbite bine determinate.

Cel care a tratat în mod consecvent atomul ca un sistem de unde staționare a fost E. Schrödinger (1926), După cum o coardă vibrantă, un tub sonor, un circuit oscilant, sunt capabile doar de anumite vibrații, formând un șir discret, sistemul atomic are și el anumite frecvențe proprii. Frecvența coardei depinde de lungimea și tensiunea ei, iar frecvența circuitului oscilant, de mărimea capacității și selfinducției. În genere ele se află integrând ecuații diferențiale cu derivate parțiale și eliminand constantele de integrare care apar cu ajutorul „condițiilor la limită", concrete ale sistemului considerat.

Se pune întrebarea dacă există o asemenea ecuație diferențială valabilă și pentru sistemele atomice. Ea a fost găsită de Schrödinger și a devenit ecuația fundamentală a mecanicii ondulatorii, cel puțin pentru viteze nerelativiste.

Teoria clasică a vibrațiilor arată că propagarea unei vibrații elastice într-un spațiu cu o singură dimensiune, de pildă de-a lungul unei coarde, ascultă de ecuația diferențială:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \qquad 1.10.$$

unde ψ este amplitudinea la un moment dat și într-un punct dat, iar u viteza de propagare („viteza de fază").

E ușor de văzut ca o funcție sinusoidală dublu periodică (în spațiu și în timp) de forma:

$$\Psi(q,t) = \Psi(q) \cdot e^{i2\pi\nu t} = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{t}{T} =$$

$$= A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cdot \cos 2\pi \nu t \qquad 1.11.$$

sau alta similară, verifică ecuația de propagare (1.10). Într-adevăr prin două derivări succesive se obține:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \sin\frac{2\pi x}{\lambda} \cdot \cos 2\pi\nu t = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2}\psi. \qquad 1.12.$$

și analog

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2\psi \qquad 1.13.$$

Înlocuind în ecuația de propagare (1.10) și ținând seama că:

$$\nu = \frac{u}{\lambda}$$

se capătă o identitate.

Să notăm cu ψ partea pur spațială, independentă de timp, a funcției ψ:

$$\psi = A \sin\frac{2\pi x}{\lambda} \qquad 1.14.$$

ψ - reprezintă amplitudinea vibrației în punctul x considerat și evident depinde de x. Prin două derivări succesive se constată ca și ψ satisface o ecuație de tipul (1.12), adică:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \qquad 1.15.$$

denumită „ecuația undelor". Ca și expresia lui ψ însăși, expresia (1.15) arată periodicitatea spațială propriu-zisă.

În cazul general, al propagării într-un spațiu tridimensional, funcția poziționalã ψ (x, y, z) va depinde de toate trei coordonatele x, y, z. Cât privește factorul temporal din expresia lui Ψ, el se poate înlocui la rândul lui, cu o exponențială imaginară, întrucât după ecuația lui Euler:

$$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$$

se poate trece imediat de la funcțiile trigonometrice la cele exponențiale și invers.

Așadar avem:

$$\psi = e^{i2\pi\nu t}$$

Ecuația de propagare ia forma:

$$\Delta\psi = \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} \qquad 1.16.$$

iar ecuația undelor:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \qquad 1.17.$$

Am notat cu:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \qquad 1.18.$$

așa-zisul „laplacean" al funcșiei ψ. În acest mod nu numai că utilizăm o scriere prescurtată, dar și o generalizare importantă, căci operatorul Δ al lui Laplace poate fi exprimat în orice sistem de coordonate.

Până aici am rămas în domeniul pur clasic. Introducerea concepțiilor cuantice se face cu ajutorul relației lui de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

care se poate scrie sub forma:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{m^2v^2}{h^2} = \frac{p^2}{h^2} = \frac{2mE_c}{h^2} \qquad 1.19.$$

Dacă mai înlocuim energia cinetică cu diferența dintre energia totală și energia potențială:

$$E_c = E - E_p$$

se obține în final:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\psi = 0 \qquad 1.20.$$

care este tocmai ecuația lui Schrödinger.

Cele de mai sus nu reprezintă o deducție a ecuației lui Schrödinger. Ca și alte ecuații fundamentale din fizică - cum ar fi ecuația lui Newton din mecanică sau ecuațiile lui Maxwell din electrodinamică - ea nu are o demonstrație riguroasă. Ea nu se deduce, ci se postulează și verificarea se face căutând în ce mod concluziile trase din aceasta concordă cu experiența.

Ecuația se poate scrie și sub forma:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + E_p\psi = E\psi \qquad 1.21.$$

sau

$$H\psi = E\psi \qquad 1.22.$$

dacă notăm cu H așa-zisul operator al lui Hamilton sau hamiltonian reprezentat simbolic prin:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + E_p$$

Ecuația arată că aplicând funcției ψ operatorul hamiltonian se regăsește aceeași funcție, multiplicată cu valoarea energiei totale E. De aceea H e denumit operatorul energiei totale. Din (1.21) se mai vede că operatorul energiei cinetice va fi:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta$$

Ținând seama de faptul că energia cinetică poate fi exprimată în funcție de impulsul total „p" sub forma:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \qquad 1.23.$$

rezultă că operatorul unei componente p_x a impulsului va fi:

$$\frac{ih}{2\pi}\cdot\frac{\partial}{\partial x}$$

iar pentru p_y și p_z se găsesc expresii analoge.

Teoria ecuațiilor cu derivate parțiale arată că ecuația lui Schrödinger nu are soluții decât pentru anumite valori ale parametrului E, denumite *valori proprii*, depinzând ele însele de condițiile, la limită, impuse funcției ψ și de forma funcției E_p. În acest moment cuantificarea nivelelor de energie la scară atomică apare ca ceva firesc. Funcțiile ψ corespunzătoare acestor valori proprii - adică soluțiile ecuației - se numesc *funcții proprii*. Se poate întâmpla ca pentru aceeași valoare a energiei totale E să corespundă nu una, ci mai multe funcții ψ diferite. În acest caz vorbim de o degenerare iar gradul degenerării e dat de numărul tuturor funcțiilor proprii care corespund la același E și care indică așa numita pondere statistică a stării.

Condițiile la limita la care este supusă funcția ψ ca să satiscafacă ecuația lui Schrödinger sunt în genere ca atât ea cât și derivatele ei să rămână continue, finite și univoce în tot domeniul considerat și să se anuleze la infinit (adică în afara atomului). Funcția trebuie să fie univocă, pentru ca probabilitatea de a întâlni electronul într-un anumit loc trebuie să aibă o valoare unică.

Funcția nu trebuie să devină infinită în vreun punct, deoarece electronul ar fi fixat acolo, în contradicție cu proprietățile sale ondulatoare.

Ecuația lui Schrödinger fiind o ecuație diferențială liniară și omogenă dacă ψ_1 este o soluție particulară care o satisface, ea va fi satisfăcută și de produsul „$a \cdot \psi_1$", „a" fiind o constantă arbitrară. De asemenea, dacă ψ_1, ψ_2, ...ψ_i, sunt soluții independente ale ecuației lui Schrödinger, atunci orice combinație liniară de forma:

$$a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + \ldots a_i\psi_i$$

satisface ecuația și deci reprezintă o soluție mai generală.

Aceasta consecință exprimă așa-numitul principiu al suprapunerii, după care o particulă ce se poate găsi în stările ψ_1, ψ_2, ... ψ_i, se va putea găsi și în starea rezultată prin suprapunerea lor.

Se pune întrebarea: care este semnificația fizică a funcției spațiale sau - dacă avem în vedere și timpul - a funcției complete ψ? Ele fiind în genere funcții complexe (de variabilă imaginară), o semnificație fizică poate avea doar modulul respectiv, adică produsul dintre ψ și conjugata ψ^* (obținută schimbând pe i în -i). Evident, în cazul când ψ nu ar conține parte imaginară $\psi = \psi^*$, modulul devine identic cu pătratul ψ^2. Produsul $\psi \cdot \psi^*$ - echivalent cu pătratul unei amplitudini - măsoară probabilitatea de a întâlni particula în locul considerat. Mai precis, dacă „dv" este un element de volum oarecare, șansa ca particula să se găsească la un moment dat în acest element de volum va fi:

$$dP = \psi \cdot \psi^* \, dv$$

Probabilitatea raportată la unitatea de volum va fi chiar produsul care măsoară deci densitatea de probabilitate în jurul punctului considerat. Dar pentru ca produsul $\psi \cdot \psi^*$ se reprezinte o probabilitate, funcția de undă trebuie să satisfacă așa-zisa condiție de normare:

$$p = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \cdot \psi^* \cdot dv = 1 \qquad 1.24.$$

altfel spus, probabilitatea totală de a întâlni particula undeva în spațiul exterior este egală cu 1, adică cu certitudinea.

Condiția de normare servește la determinarea constantei arbitrare „a", care am văzut că înmulțește orice soluție a ecuației lui Schrödinger.

Se mai demonstrează că dacă ψ_1, ψ_2, ... ψ_i sunt soluții independente ale ecuației lui Schrödinger, ele trebuie să fie ortogonale, adică satisfac așa-numita condiție de ortogonalitate:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_j \psi_k \cdot dv = 0 \text{ pentru } j \neq k \qquad 1.25.$$

(Pentru j = k, integrala este egală cu 1, potrivit condiției de normare).
Denumirea provine de la faptul că această relație reamintește condiția de ortogonalitate a două drepte, cu cosinusurile directoare α_1, α_2, α_3 și β_1, β_2, β_3:

$$\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3 = \sum \alpha_i\beta_i = 0$$

doar că suma e înlocuită cu o integrală.

Sensul fizic al condiției de ortogonalitate este următorul: dacă am încerca să exprimăm starea proprie (caracterizată prin funcția ψ_i ca o suprapunere de alte stări, cu ajutorul funcțiilor de undă $\psi_1, \psi_2 \ldots$ într-o serie Fourier de forma:

$$\psi_i = \sum a_k \psi_k ; k \neq i \qquad 1.26.$$

atunci se demonstrează în analiză că fiecare din coeficienții a_k ai dezvoltării sunt dați de câte o integrală de tipul:

$$a = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i \psi_k \cdot dv \qquad 1.27.$$

și deci dispar cu toții. Dezvoltarea în serie este deci imposibilă. Dacă ar fi fost posibilă ar fi însemnat că starea staționară „i" *„pură"* s-ar reduce la o suprapunere a celorlalte stări, iar particula aflată precis în starea energetică „i" ar avea o oarecare șansă de a fi întâlnită simultan și într-o altă stare cuantică.

Relația de ortogonalitate înlătură „automat" această contradicție.

Sunt cazuri când nu se poate integra ecuația lui Schrödinger spre a obține o soluție riguroasă și suntem obligați să recurgem la soluții aproximative, rămânând a stabili care din ele este cea mai bună. În acest scop, se va înmulți ecuația 1.22 cu Ψ^* și se va integra în tot spațiul, obținând:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* H\psi \cdot dv = E \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \cdot dv$$

sau:

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* H\psi \cdot dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* H\psi \cdot dv} \qquad 1.28.$$

iar funcția optimă este cea pentru care se calculează cea mai mică valoare a energiei totale E. Este așa-zisul principiu variațional al mecanicii cuantice, care amintește oarecum de condiția de minim a energiei potențiale E_p pentru sistemele în echilibru stabil din mecanica clasică.

1.2. *Particule în mișcare liberă*

Să examinăm mișcarea unui electron într-un câmp de forțe nul, deci cu viteză constantă. În acest caz, energia potențială este nulă, toată energia fiind de

natură cinetică. Ca axa O_x se poate lua chiar direcția mișcării, astfel că laplacianul se reduce la $\frac{d^2\psi}{dx^2}$, iar ecuația lui Schrödinger devine:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0 \qquad 1.29.$$

Se regăsește în fond ecuația undelor:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \qquad 1.30.$$

cu condiția să se ia:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{mv}$$

O soluție particulară este funcția sinusoidală:

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = A \sin \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mEx} \qquad 1.30'.$$

Cum sinusul este o funcție continuă, finită și univocă, pentru orice valoare reală a argumentului, la orice valoare pozitivă a energiei cinetice E, va corespunde o soluție. Așadar, energia cinetică a particulei poate lua în mod continuu orice valoare pozitivă, începând cu E = 0, întocmai ca și în mecanica clasică.

Particule în „cutie". Până acum s-a presupus în mod tacit că particula are o libertate de mișcare desăvârșită, tot spațiul exterior stându-i la dispoziție. Să considerăm acum cazul când spațiul pus la dispoziție este limitat, astfel că ea poate parcurge numai un segment de lungime „a" din axa Ox (fig. 1.2), „ca o mărgea care alunecă pe un fir de ață înodat la capete".

Vom presupune, deci, că energia potențială rămâne nulă în interiorul segmentului, dar la capetele acestuia există o „barieră de potențial" de înălțime infinită, care interzice ieșirea particulei din domeniul pus la dispoziție („cutie").

În acest caz, undele de Broglie trebuie să rămână

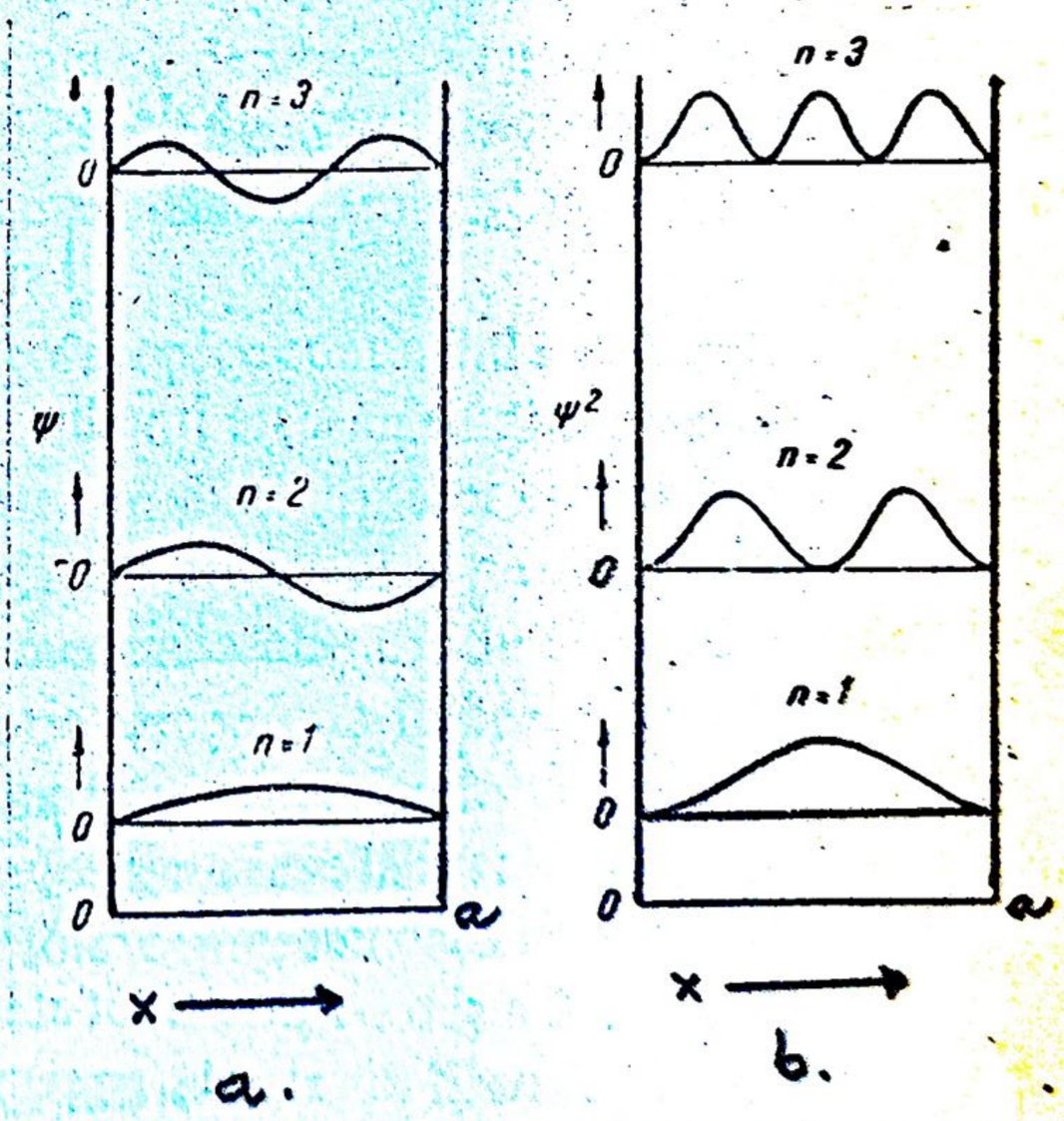


Fig. 1.2. Particule în cutie. a - funcție ψ; b - funcție ψ²

concentrate în interiorul „cutiei", amplitudinea lor anulându-se la pereții acesteia, adică pentru x = 0 și x = a, unde funcția ψ are, deci, „noduri".

Această condiție se realizează dacă:

$$a = n\frac{\lambda}{2}$$

întocmai ca pentru o „coardă de vioară fixată la capete".

Înlocuind valoarea lui λ dată mai sus, se capătă condiția:

$$E = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \qquad 1.31.$$

Se vede că - spre deosebire de cazul precedent - de astă dată energia cinetică nu poate avea orice valori, ci numai anumite valori, corespunzând lui:

$$n = 1, 2, 3...$$

Energia unei particule închise într-un spațiu limitat este, deci, cuantificată. Este un rezultat nou față de mecanica clasică și el ne face să înțelegem de ce particulele „închise" în interiorul atomului trebuie să aibă stări de energie cuantificate.

Soluția 1.30′ a ecuației lui Schrödinger devine:

$$\psi = A \sin\frac{\pi n x}{a}$$

Constanta de integrare A se determină cu ajutorul condiției de normare:

$$\int_0^a \psi^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2\frac{\pi n x}{a} dx = 1$$

Ținând seama că o integrală de forma:

$$\int_0^{\pi} \sin^2 n\alpha d\alpha$$

are valoarea π/2, se găsește imediat:

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

și deci:

$$\psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi n x}{a}$$

În fig. 1.2.a și b s-a prezentat atât funcția ψ, cât și densitatea de probabilitate ψ^2 pentru primele nivele de energie ale sistemului. Funcția ψ reprezintă o sinusoidă simplă, iar ψ^2 tot o curbă sinusoidală, dar de valoare totdeauna pozitivă.

Vedem că în starea fundamentală (n = 1) avem „noduri" numai la capetele segmentului, pe când în stările energetice superioare apar „noduri" suplimentare în punctele de pe abscisă la a/2, a/3 etc. Probabilitatea de a întâlni particula în aceste puncte este nulă, deci, particula „evită" aceste puncte.

Dacă particula e închisă într-un spațiu cu două dimensiuni, vor exista în mod analog linii nodale, iar pentru un spațiu tridimensional planuri nodale.

E ușor de văzut că în cazul unei cutii paralelipipedice, de dimensiuni a, b, c, funcția de undă devine:

$$\psi = \left(\frac{2}{a\,b\,c}\right)^{1/2} \sin\frac{n_x\pi_x}{a} \sin\frac{n_y\pi_y}{b} \sin\frac{n_z\pi_z}{c}$$

iar energia totală:

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \qquad 1.32.$$

este triplu cuantificată, depinzând separat de numerele întregi n_x, n_y și n_z, care pot varia independent fiecare. Dacă dimensiunile cutiei sunt diferite ($a \neq b \neq c$), toate stările energetice diferă una de alta. În schimb, atunci când două dimensiuni sau toate trei sunt identice pot exista stări diferite (de exemplu, $n_x = 1$, $n_y = 2$ și $n_x = 2$, $n_y = 1$), care coincid din punct de vedere energetic, adică apare degenerarea.

Formulele 1.31 și 1.32 arată că pe măsură ce dimensiunile cutiei, în care sunt închise particulele microscopice se micșorează, energia fiecăreia poate lua valori tot mai considerabile. Particula se deplasează cu atât mai repede cu cât spațiul disponibil este mai restrâns. Energia proceselor atomice este deci cu atât mai considerabilă cu cât pătrundem mai adânc în „inima" atomului, la dimensiuni tot mai mici.

Pentru cutii de dimensiuni microscopice conținând multe particule, energia totală E, precum și numerele cuantice n_x, n_y, n_z, iau valori considerabile, așa încât diferența dintre un nivel de energie și cel următor este neînsemnată față de energia totală. În acest caz, nu se face o eroare prea mare admițând că energia variază în mod continuu, ca și în mecanica clasică. Se constată din nou că, în condiții limită, teoria nouă și teoria veche duc la aceleași concluzii. Pentru ansambluri macroscopice, cum sunt gazele închise în vase de volume uzuale, aspectul cuantic al mișcării moleculelor nu iese la iveală. El poate ieși, însă, la iveală dacă volumul de gaz devine foarte mic, sau dacă temperatura gazului este foarte aproape de 0°K.

Exemplu de particulă închisă într-o „cutie" îl constituie electronii π ai moleculelor cu duble legături conjugate, care au o libertate relativă de mișcare

de-a lungul catenei, dar nu pot părăsi molecula; apoi metalele, care conțin electroni de conductibilitate liberi să se miște în interior, dar nu să părăsească metalul.

1.3. *Particule în rotație*

a. *Rotatorul fix.* Se vor trata acum prin prisma mecanicii ondulatoare corpurile microscopice care se rotesc uniform în jurul unei axe de rotație, păstrând neschimbate orientarea și distanțele față de această axă, deci ca un corp solid, rigid. de unde și denumirea de rotator rigid. În genere, în problemele de rotație este recomandabilă trecerea de la coordonate carteziene la coordonate polare în spațiu (coordonate sferice), pe baza formulelor de transformare:

$$x = r \cos \varphi \sin \theta$$
$$y = r \sin \varphi \sin \theta$$
$$z = r \cos \theta$$

care rezultă din fig. 1.3.

Cu ajutorul acestor ecuații se pot exprima derivatele parțiale în raport cu x, y, z în funcție de derivatele parțiale în raport cu r, θ, φ și se obține, astfel, expresia laplacianului în coordonate polare. Calculele sunt relativ lungi și greoaie, rezultatul este în orice caz următorul:

$$\Delta\psi = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \qquad 133.$$

Cel mai simplu exemplu de rotator este cel al unui punct material P, situat la distanța r de axa de rotație, în jurul căreia se rotește cu viteză constantă (fig. 1.4). Vom examina întâi cazul când axa de rotație rămâne mereu fixă, astfel încât poate fi luată drept axă Oz, denumind în mod scurt „rotator fix", acest caz. Ținând seama că „r" și θ = 90° sunt constante, derivatele respective dispar din expresia laplacianului și rămâne doar ultima derivată în raport cu φ. Totodată, energia potențială este nulă, căci întreaga energie este cinetică (de rotație).

În acest caz, ecuația lui Schrödinger ia forma:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m_o}{h^2} E_c \psi = 0 \qquad 134.$$

S-a notat cu m_o masa punctului material, spre a evita confuziile cu numărul cuantic m.

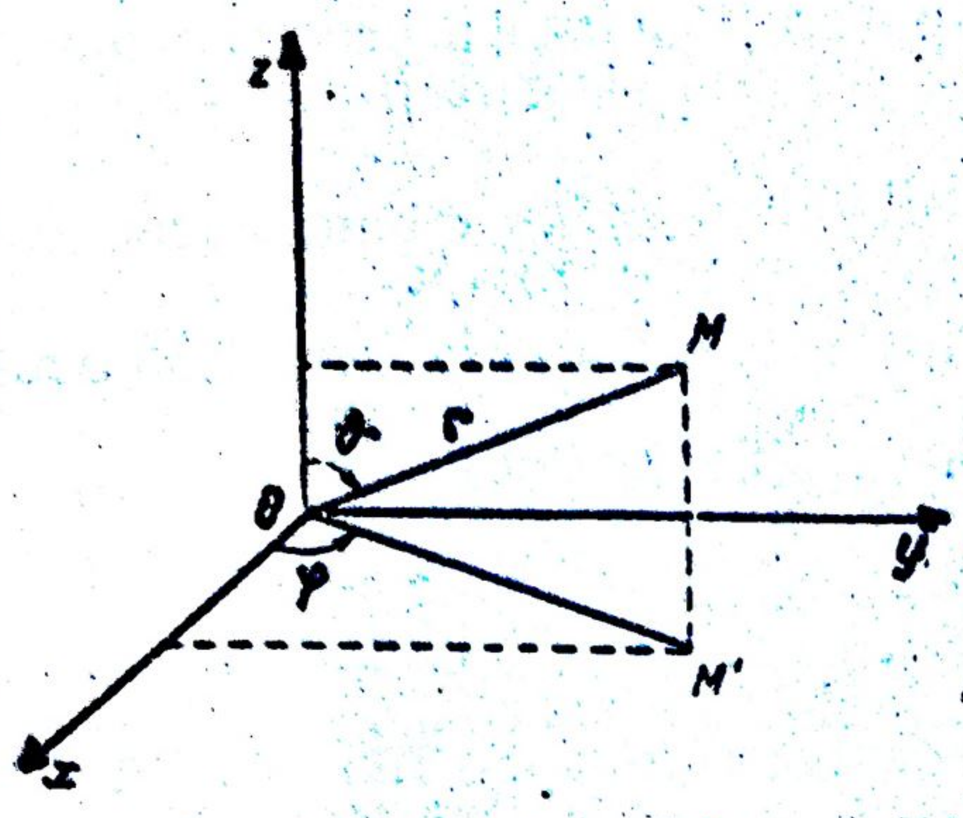


Fig. 1.3. Coordonate polare.

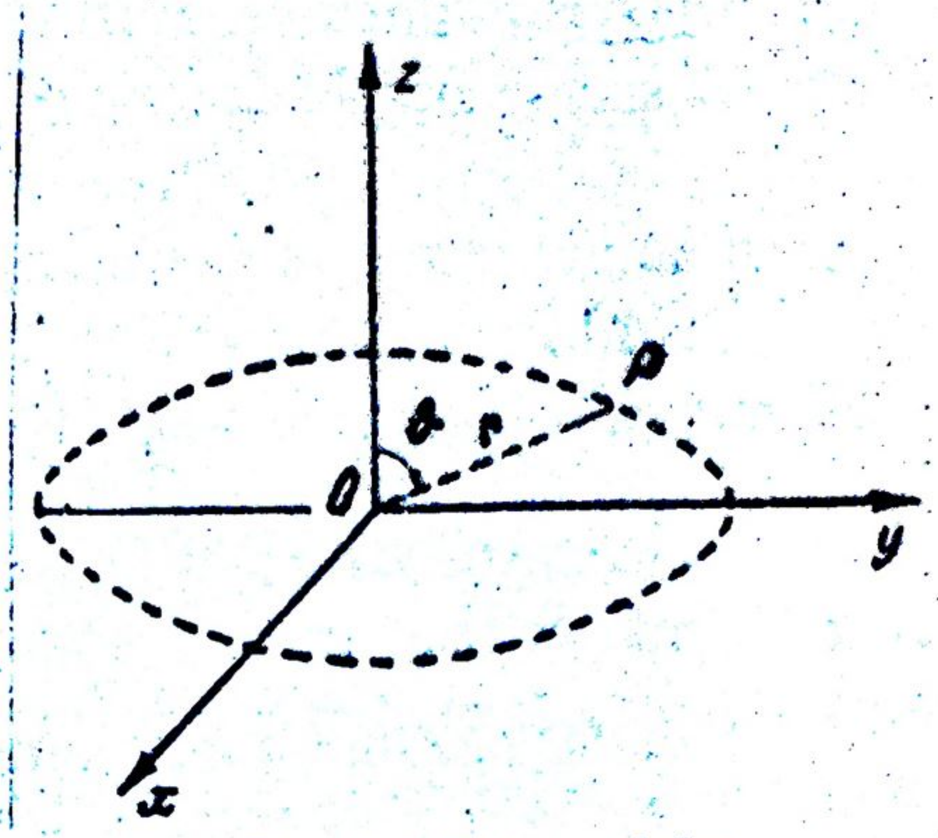


Fig. 1.4. Rotatorul fix.

Eliminând numitorul r^2 și înlocuind:

$$\frac{8\pi^2 m_o r^2 E_c}{h^2} = \frac{4\pi^2 m_o^2 v^2 r^2}{h^2} = m^2 \qquad 1.35.$$

ecuația lui Schrödinger devine:

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + m^2\psi = 0 \qquad 1.36.$$

A rezultat o ecuație diferențială simplă, a cărei soluție este dată de funcții trigonometrice de forma:

$$\psi = A \sin m\varphi \qquad 1.37$$

sau exponențiala imaginară echivalentă:

$$\psi = A\, e^{\pm im\varphi}$$

după cum se poate vedea imediat prin înlocuire în ecuația 36. Constanta nedeterminată A se află cu ajutorul condiției de normare:

$$\int_0^{2\pi} \psi\psi^* d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

De unde:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Pe de altă parte, este evident că funcția ψ trebuie să ia aceeași valoare pentru unghiurile φ și $\varphi + 2\pi$, adică să satisfacă condiția de periodicitate. Pentru

funcțiile trigonometrice, acest lucru e posibil doar dacă m este nu număr întreg, pozitiv sau negativ, căci numai atunci:

$$\sin m\varphi = \sin m(\varphi + 2\pi)$$

Acest număr întreg va fi denumit număr cuantic de rotație.

Ca urmare, energia cinetică de rotație va trebui să fie după 1.35 o mărime cuantificată, dată de relația:

$$E = \frac{h^2 m^2}{8\pi m_o r^2} \qquad 1.39.$$

Sau dacă se introduce momentul de inerție în raport cu axa de rotație:

$$I = m_o r^2$$

cuantificarea energiei se exprimă prin ecuația:

$$E = m^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

Formula 1.35 arată, însă, că și momentul cinetic:

$$p = m_o vr$$

va fi cuantificat, după relația:

$$p = m\frac{h}{2\pi} \qquad 1.40.$$

și, astfel, am regăsit fără nici un fel de ipoteze relația de cuantificare din teoria lui Bohr pentru momentul cinetic orbital al electronului, doar că numărul cuantic este notat altfel.

b. *Rotatorul liber*. Vom examina acum cazul unui rotator a cărui axă nu mai este fixă, ci poate lua, pe rând, toate orientările posibile, astfel ca punctul material „p" în loc să descrie un cerc se deplasează pe o sferă. Acest rotator va fi numit „rotator liber". În cazul lui doar „r" rămâne constant și termenul corespunzător dispare din expresia laplacianului, astfel că ecuația lui Schrödinger se scrie:

$$\frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m_o E}{h^2}\psi = 0 \qquad 1.41.$$

Vom încerca soluții de forma:

$$\psi = \Theta(\theta)\phi(\varphi)$$

unde funcția Θ depinde numai de variabila θ, iar Φ numai de φ. Calculând derivatele parțiale și introducându-le în ecuația lui Schrödinger, ea devine:

$$\frac{\Phi}{r^2\sin\theta\, d\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right] + \frac{\Theta}{r^2\sin^2\theta\, d\varphi^2}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m_o E}{h^2}\Theta\Phi = 0 \qquad 1.42.$$

Ea poate fi aranjată puțin diferit, multiplicând cu $\frac{r^2 \sin^2\theta}{\Theta\phi}$ și trecând termenul secund în membrul doi:

$$\sin^2\theta\left[\frac{1}{\Theta\sin\theta d\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{8\pi^2 m_o r^2 E}{h^2}\right]=-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$

Examinând noua ecuație, se constată că membrul întâi depinde numai de variabila θ, iar membrul al doilea numai de variabila φ; pentru ca ei să rămână mereu identici pentru orice valori ale lui θ și φ, înseamnă că trebuie să se reducă ambii la aceeași constantă, notată cu m^2. Vom egala, pe rând, ambii membrii cu m^2, obținând două ecuații diferențiale separate, una în θ și alta în φ, prin a căror integrare se obțin funcțiile Θ și Φ.

Foarte ușor se rezolvă ecuația în φ:

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2$$

care în fond se reduce la ecuația 1.36 deja întâlnită. Soluția ei s-a văzut că este:

$$\Phi = Ae^{\pm im\varphi}$$

unde „m" este un număr întreg, pozitiv sau negativ, inclusiv zero.

Ecuația în θ se poate scrie după rearanjare și aducerea tuturor termenilor în membrul întâi:

$$\frac{1}{\sin\theta d\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[\frac{8\pi^2 m_o r^2 E}{h^2}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta=0 \qquad 1.43$$

Această ecuație diferențială, cunoscută demult în analiză, are soluții l. termenul constant din paranteza pătrată este egal cu produsul a dou_ întregi, consecutive, adică de forma:

$$\frac{8\pi^2 m_o r^2 E}{h^2}=l(l+1) \qquad 1.43'.$$

„l" fiind un număr întreg și pozitiv.

Se poate face schimbarea de variabilă $\cos\theta = t$ și ținând seama că:

$$\frac{d}{d\theta}=\frac{d}{dt}\frac{dt}{d\theta}$$

se aduce ecuația în θ la forma:

$$(1-t^2)\frac{d^2\Theta}{dt^2}-2t\frac{d\Theta}{dt}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-t^2}\right]\theta=0 \qquad 1.44.$$

Este ecuația funcțiilor sferice a lui Laplace, care intervine în discuția unor fenomene vibratorii cu simetrie sferică, de exemplu a vibrațiilor acustice ale unei sfere „goale". Soluțiile ecuației sunt și ele demult cunoscute în analiză. Pentru m = 0, soluțiile sunt niște polinoame în t - adică, de cos θ - de gradul 1, definite prin relația:

$$P_l(t) = \frac{1}{2^l 1!} \cdot \frac{d^l}{dt^l}(t^2 - 1)^l$$

și denumite polinoamele lui Legendre simple. Pentru m ≠ 0, soluțiile ecuației în θ sunt alte polinoame, așa-numitele polinoame asociate ale lui Legendre, care derivă din cele dintâi, după relația de definiție:

$$P_l^m(t) = (1-t^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dt^{|m|}} P_l(t)$$

Dar, un polinom de grad „*l*" are cel mult „*l*" derivate, ultima fiind o constantă; derivata de ordin „*l* + 1" este evident nulă. Aceasta înseamnă că „m" poate fi un număr întreg, pozitiv sau negativ, cel mult egal cu „*l*" în valoare absolută:

$$|m| \leq \text{„}l\text{"}$$

Dacă „m" ar depăși valoarea „*l*", soluțiile dispar. În mod firesc apare deci numărul cuantic azimutal „*l*", numărul cuantic magnetic „m", precum și legătura dintre ele.

Pentru funcția de undă normată Θ se găsește până la urmă expresia:

$$\Theta = C\sqrt{\frac{2l+1}{2}\cdot\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, p_l^m(t) \qquad 1.45.$$

constanta C având valoarea $(-1)^m$ pentru m > 0 și +1 pentru m < 0.

Să reluăm ecuația 1.43´, care poate fi scrisă astfel, reintroducând momentul de inerție I:

$$E = \frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 I} \qquad 1.46.$$

Ea ne arată că și energia rotatorului liber este cuantificată cu ajutorul numărului cuantic „*l*", dar altfel decât la rotatorul fix, căci în expresia ei apare produsul *l*(*l*+1) în locul pătratului m^2.

Înlocuind E cu $\frac{m_o v^2}{2}$ în aceeași ecuație se scoate lesne și valoarea momentului cinetic azimutal:

$$m_o vr = p_l = \sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} \qquad 1.47.$$

Și aici mecanica ondulatorie ne conduce la o expresie diferită de cea dată de vechea teorie a cuantelor, în sensul că în locul pătratului l^2 apare produsul $l(l+1)$. Numai această nouă valoare a momentului cinetic este corectă, fiind singură în concordanță cu experiența.

Tot așa momentul magnetic orbital nu va avea valoarea:

$$\mu_l = l \cdot \mu_o$$

ci

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\,\mu_o$$

Problema orientărilor posibile ale momentului p_l sau μ_l față de o direcție privilegiată - cum ar fi cea a unui câmp magnetic perturbator - se pune și ea diferit în mecanica ondulatorie. Aici nu putem vorbi de orientări bine definite ale vectorului p_1. Se demonstrează că rămâne definită numai mărimea vectorului p_i, precum și componenta sa medie după direcția privilegiată, care poate fi luată ca axă Oz. Această componentă are exact valoarea:

$$p_z = m\frac{h}{2\pi}$$

ca și în vechea teorie cuantică a lui Bohr-Sommerfeld, sau exact valoarea de la rotatorul fix.

Analog, componenta lui μ_1 după direcția câmpului magnetic perturbator are valoarea:

$$\mu_H = m\mu_o$$

1.4. *Atomii hidrogenoizi în mecanica ondulatoare*

Problema atomilor de tip hidrogen - posesori ai unui singur electron - e singura ce s-a putut trata complet în mecanica ondulatorie și servește ca bază la

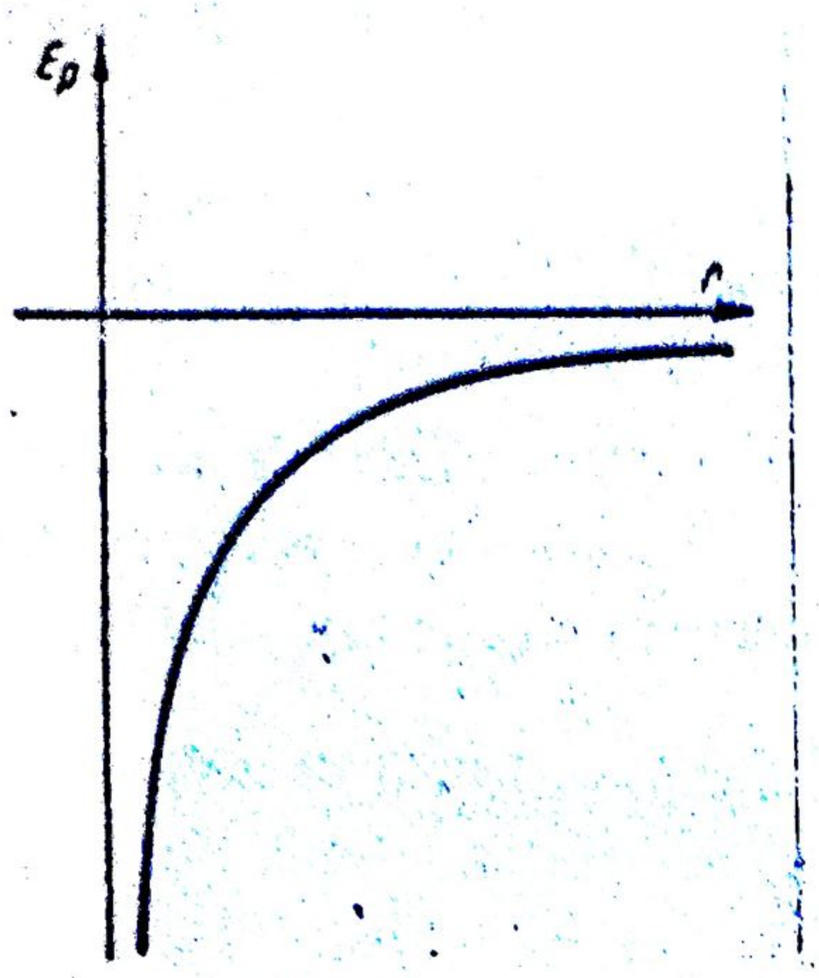


Fig. 1.5. Energia potențială din câmp coulombian.

discutarea altor atomi mai complicați. În acest caz, electronul se află sub acțiunea unei forțe centrale coulombiene, derivând din energia potențială:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r}$$

reprezentată grafic de o hiperbolă (fig. 1.5).

S-ar putea vorbi iarăși de un electron plasat într-o „cutie" sau într-o „groapa de potențial", cu deosebirea că pereții gropii nu se înalță vertical, ci în mod treptat. Oricum, e de prevăzut dinainte că nivelele energetice ale electronului vor fi aici cuantificate.

Și aici simetria sferică a sistemului impune întrebuințarea coordonatelor polare; de altfel, numai în acest caz este rezolvabilă ecuația lui Schrödinger, care ia forma:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right]+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+$$
$$+\frac{8\pi^2 m_o}{h^2}\cdot\left[E+\frac{Ze^2}{r}\right]\psi=0 \qquad 1.48.$$

Vom încerca din nou soluții de forma:

$$\psi = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\phi(\varphi)$$

unde funcția R depinde numai de r, Θ numai de θ, iar Φ numai de φ. La aceasta ne îndreptățește teorema probabilităților compuse, după care probabilitatea ca două evenimente independente să se producă simultan este dată de produsul probabilităților parțiale, teoremă care trebuie să fie valabilă și pentru funcția ψ, dacă ea exprimă o probabilitate.

Introducând pe ψ în ecuația 1.48, ea devine:

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR}{dr}\right]+\frac{8\pi^2 m_o}{h^2}\left[E+\frac{Zr^2}{r}\right]R\Theta\phi+$$
$$+\frac{R\phi}{r^2\sin\theta\, d\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right]+\frac{R\Theta}{r^2\sin\theta\, d\varphi^2}\frac{d^2\phi}{d\varphi^2}=0$$

Se înmulțește ecuația de mai sus cu $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$, trecând totodată ultimii doi termeni în membrul doi, ceea ce dă:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR}{dr}\right]+\frac{8\pi^2 m_0 r^2}{h^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}\right]= \tag{1.49.}$$

$$=-\frac{1}{\Theta\sin\theta\, d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right]-\frac{1}{\Phi\sin^2\theta\, d\varphi^2}\frac{d\phi}{}$$

Repetând un procedeu deja întrebuințat, se constată că membrul întâi al ecuației 1.49 depinde numai de variabila r, iar membrul al doilea numai de variabilele θ și φ. În consecință, ambii trebuie să se reducă la aceeași constantă. Mai mult, această constantă trebuie să fie egală cu produsul a două numere întregi și consecutive, adică de forma $l(l+1)$, lucru ce se poate dovedi mai simplu căutând o soluție particulară pentru ecuația în r:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)=\text{const}$$

obținută lăsând la o parte al doilea termen. O asemenea soluție particulară este:

$$R=r^l$$

și înlocuind în ecuația precedentă reiese imediat că într-adevăr constanta este de forma $l(l+1)$.

Vom egala deci, pe rând, ambii membri ai ecuației 1.49 cu această constantă. obținând două ecuații diferențiale, una în r:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR}{dr}\right]+\frac{8\pi^2 m_0 r^2}{h^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}\right]=l(l+1) \tag{1.50}$$

iar cealaltă în θ și φ:

$$-\frac{1}{\Theta\sin\theta\, d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right]-\frac{1}{\Phi\sin^2\theta\, d\varphi^2}\frac{d^2\phi}{}=l(l+1) \tag{1.51.}$$

Separarea funcțiilor Θ și Φ în ecuația 1.51 ne conduce exact ca și în cazul rotatorului liber, regăsindu-se pentru ϕ expresia:

$$\phi=e^{im\varphi}$$

Introducând-o în ecuația 1.51, aceasta capătă forma:

$$\frac{1}{\sin\theta\, d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta=0$$

care, de fapt, este şi ea identică cu ecuaţia 1.43 sau 1.51 de la rotatorul liber. Aceasta înseamnă că şi funcţia Θ este reprezentată de polinoamele asociate ale lui Legendre:

$$\Theta = p_l^m(\cos\theta)$$

Aşadar, ambele funcţii Θ şi ϕ coincid cu cele de la rotatorul liber, astfel că de fapt se pune doar problema de a integra ecuaţia în r. Vom supune-o la unele transformări, notând:

$$\frac{8\pi^2 m_o E}{h^2} = -\frac{1}{r_o^2} \qquad 1.52.$$

$$\frac{4\pi^2 m_o Z e^2}{h^2} = B \qquad 1.53.$$

şi vom efectua derivările, obţinând în cele din urmă:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[-\frac{1}{r_o^2} + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \qquad 1.54.$$

Este uşor de văzut că:

$$r_0 = \sqrt{\frac{-h^2}{8\pi^2 m_o E}} \qquad 1.55.$$

este o mărime reală, întrucât energia totală E este negativă pentru un electron ataşat atomului. Dacă E ar fi pozitiv, am avea de-a face cu un electron liber. Totodată, r_o are dimensiunile unei lungimi.

Vom face apoi o schimbare de variabilă, introducând mărimea fără dimensiuni, definită prin relaţia:

$$\rho = \frac{2r}{r_o}$$

După înlocuire în ecuaţia diferenţială 1.54, aceasta poate fi adusă la forma:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2dR}{\rho d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{r_o B}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R = 0 \qquad 1.56.$$

Şi această ecuaţie diferenţială este cunoscută în analiză. Soluţia ei generală este dată de produsul:

$$R = e^{-\rho/2}\rho^l L(\rho)$$

unde L este un polinom în funcţie de mărimea ρ.

Exponențiala negativă asigură anularea funcției radiale R pentru $\rho \to \infty$, adică la distanțe foarte mari de nucleu, cu condiția ca polinomul L să păstreze un grad finit, adică să rămână polinom și să nu devină serie. Punând polinomul sub forma:

$$L(\rho) = a_o + a_1\rho + \ldots a_j\rho^j = \sum_j a_j\rho^i$$

reiese că numărul de termeni al sumei trebuie să rămână finit.

Dacă R satisface ecuația diferențială 1.56, înseamnă că prin înlocuire trebuie să se obțină un polinom identic nul, având coeficienții tuturor puterilor lui ρ egali cu zero. Să scriem, de pildă, acest lucru pentru coeficientul lui ρ^{l+k+1}. Efectuând toate calculele, se capătă condiția:

$$-(l+k)a_k + (l+k+1)(l+k)a_{k+1} + 2(l+k+1)a_{k+1} + \\ + (r_oB - 1)a_k - l(l+1)a_{k+1} = 0$$

Ea ne dă o relație de recurență între a_{k+1} și a_k

$$a_{k+1} = a_k \frac{l+k+1-r_oB}{(l+k)(l+k+1)+2(l+k+1)-l(l+1)} \qquad 1.57.$$

Relațiile de recurență de acest tip permit să se calculeze succesiv coeficienții a_i ai polinomului L - unul în funcție de cel precedent - până la a_o, care rămâne nedeterminat. Acesta din urmă va fi dat de condiția de normare pe care trebuie să o satisfacă și funcția R.

De altă parte, pentru ca funcția R să rămână convergentă, șirul de puteri al lui ρ din polinomul L trebuie să se întrerupă după un număr finit de termeni. Fie, de exemplu, ρ^k puterea cea mai înaltă din polinomul L; atunci coeficientul puterii imediat superioare - adică a_{k+1} - trebuie să fie nul. După relația de recurență 1.57, aceasta revine la a scrie:

$$l + k + 1 - r_oB = 0$$

sau:

$$r_oB = l + k + 1 = n \qquad 1.58.$$

unde n este un număr întreg și pozitiv.

Ultima egalitate echivalează cu:

$$r_o^2B^2 = m^2$$

Sau ținând seama de valorile lui r_o și B date de 1.54 și 1.55;

$$-\left[\frac{4\pi^2 m_o Z e^2}{h^2}\right]^2 \cdot \left[\frac{h^2}{8\pi^2 m_o E}\right] = n^2$$

După ce se fac toate simplificările, se obține:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_o Z^2 e^4}{n^2 h^2} \qquad 1.59.$$

Dar, aceasta e tocmai expresia nivelelor de energie ale atomilor hidrogenoizi dată de teoria elementară a lui Bohr, care e regăsită fără a recurge la vreun postulat arbitrar. Numărul „n" este tocmai numărul cuantic principal, pe când „l" joacă rolul de număr cuantic azimutal, iar „m" cel de număr cuantic magnetic. S-a văzut deja că discuția ecuației în θ redă în mod just legătura dintre „m" și „l". De altă parte egalitatea:

$$l + k + 1 = n$$

arată, la rândul ei, că „*l*" trebuie să fie un număr întreg și pozitiv cel mult egal cu n-1, deci cuprins în șirul:

$$0,1,2,\ldots (n-1)$$

Se regăsește deci corect și legătura dintre numerele cuantice „n" și „*l*".

Relația 1.55 permite să se calculeze și parametrul r_o:

$$r_o = \frac{n}{B} = n\frac{h^2}{4\pi^2 m_o Z e^2} = n r_1 \qquad 1.60.$$

El reprezintă, deci, de n ori raza primei „orbite" a lui Bohr. În starea fundamentală, când n = 1, r_o coincide cu raza primei orbite a lui Bohr, iar dacă este vorba chiar de hidrogen (Z = 1), r_o coincide cu raza atomului.

Dacă se normează funcția radială R, expresia ei generală devine:

$$R_n^l(\rho) = \left(\frac{2Z}{nr_o}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

Polinoamele L_{n+1}^{2l+1} - de grad (n-*l*-1) și de ordin $2l + 1$ - care intervin în expresia lui R sunt cunoscute în analiza sub denumirea de polinoamele asociate ale lui Laguerre. Ele se obțin după relația generală:

$$L_n^j(\rho) = \frac{d^j}{d\rho^j} L_n(\rho)$$

cu ajutorul altor polinoame Laguerre simple, definite la rândul lor prin:

$$L_n(\rho) = e^{\rho} \cdot \frac{d^n}{d\rho^n}(\rho^n e^{-\rho}),$$

soluția generală a ecuației lui Schrödinger este așadar:

$$\psi = R\Theta\phi = Ne^{-\rho/2} \cdot \rho^l \cdot L_{n+1}^{2l+1}(\rho) P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

N fiind o constantă generală de normare, pentru întreaga funcție ψ.

Produsul funcțiilor unghiulare:

$$\Theta\phi = P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

se numește funcție de suprafață sferică și - după cum s-a văzut - descrie mișcarea unei particule pe suprafața unei sfere (r = constant). Cum pentru fiecare valoare a lui *l* există $2l+1$ produse diferite, corespunzând celor $2l+1$ valori diferite ale lui m, vor exista tot atâtea nivele energetice degenerate care se suprapun, pentru că energia totală E nu depinde de m, cel puțin într-un câmp electric coulombian neperturbat.

Dar, energia totală în aceste condiții nu depinde nici de *l*, ci numai de n. Atunci toate stările care corespund la același n - dar la *l* sau m diferite - vor coincide din punct de vedere energetic. Numărul acestor stări, caracterizate prin funcții Θ sau Φ diferite, este dat de suma:

$$\sum_{0}^{n-1}(2l+1) = [2(n-1)+1+1]\frac{n}{2} = n^2$$

și reprezintă gradul total de degenerare al nivelului energetic n. Degenerarea provine din simetria câmpului coulombian.

În tabelul 1.1 sunt redate câteva din funcțiile de undă Φ, Θ, R și ψ, corespunzând celor mai simple stări ale atomului, caracterizate prin numere cuantice relativ mici.

Peste tot r_1 reprezintă raza „orbitei" fundamentale a hidrogenului.

Tabelul 6.1.

Funcţii proprii hidrogenoide

ψ_{nlm}	$(nl)_{x,y,z}$	$R_{nl}Y(\theta,\varphi)$ (imaginare) = $R_{nl}\,P_l^m(\cos\theta)\,e^{im\varphi} = R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m$	$R_{nl}Y(\theta,\varphi)$ (real) = $R_{nl}\,P_l^m(\cos\theta)\begin{Bmatrix}\cos\\ \sin\end{Bmatrix} m\varphi$	$f(x, y, z)$	$\lvert\Theta_{l,m}\rvert^2$	$\sum_{m=-l}^{m=+l}\lvert\Theta_{l,m}\rvert^2$
100	(1s)	$R_{10}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{10}$	$A_{10}\,R_1(r)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
200	(2 s)	$R_{20}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2\pi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{20}$	$A_{20}\,R_2(r)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
210	$(2\,p)_z$	$R_{21}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{21}\sqrt{3}\cos\theta$	$A_{21}\,R_2(r)\frac{1}{r}\,z\sim z$	$\frac{3}{2}\cos^2\theta$	$\frac{3}{2}$
211	$(2\,p)_x$	$R_{21}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{21}\sqrt{3}\,\sin\theta\cos\varphi$	$A_{21}\,R_2(r)\frac{1}{r}\,x\sim x$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
21—1	$(2\,p)_y$	$R_{21}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{21}\sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi$	$A_{21}\,R_2(r)\frac{1}{r}\,y\sim y$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
300	(3 s)	$R_{30}\sqrt{\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\,R_{30}$	$A_{30}\,R_3(r)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Continuare tabel 1.1

310	$(3p)_z$	$R_{31}\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{31}\sqrt{3}\cos\theta$	$A_{31}R_3(r)\frac{1}{r}z\sim z$	$\frac{3}{2}\cos^2\theta$	$\frac{3}{2}$
311	$(3p)_x$	$R_{31}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{31}\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$	$A_{31}R_3(r)\frac{1}{r}x\sim x$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
31—1	$(3p)_y$	$R_{31}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{31}\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$	$A_{31}R_3(r)\frac{1}{2}y\sim y$	$\frac{3}{4}\sin^2\theta$	$\frac{3}{2}$
320	$(3d)z^2$	$R_{32}\sqrt{\frac{5}{8}}(\cos^2\theta-1)\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{1}{4}}(3\cos^2\theta-1)$	$A_{32}R_3(r)\frac{1}{2\sqrt{6}r^2}\cdot(3z^2-r^2)\sim z^2$	$\frac{5}{8}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{5}{2}$
321	$(3d)_{xz}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{3}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$	$A_{32}R_3(r)\frac{1}{r^2}xz\sim xz$	$\frac{15}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta$	$\frac{5}{2}$
32—1	$(3d)_{yz}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}R_3\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$	$A_{32}R_3(r)\frac{1}{r^2}yz\sim yz$	$\frac{15}{4}\sin^2\theta\cos^2\theta$	$\frac{5}{2}$
322	$(3d)x^2-y^2$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\cos 2\varphi=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{32}\sqrt{5}\sin^2\theta(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)$	$A_{32}R_3(r)\frac{1}{2r^2}\cdot(x^2-y^2)\sim(x^2-y^2)$	$\frac{15}{16}\sin^4\theta$	$\frac{5}{2}$
32—2	$(3d)_{xy}$	$R_{32}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}R_{32}\sqrt{\frac{3}{4}}\sin^2\theta\sin 2\varphi=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{32}\sqrt{5}\sin^2\theta\,2\sin\varphi\cos\varphi$	$A_{32}R_3(r)\frac{1}{2r^2}\cdot 2xy\sim xy$	$\frac{15}{16}\sin^4\theta$	$\frac{5}{2}$

2. SIMETRIA MOLECULELOR

Simetria este o proprietate a corpurilor, în general, nu numai a moleculelor.

Simetria unui corp este determinată de ansamblul deplasărilor care suprapun corpul peste el însuși.

Deplasările care suprapun un corp peste el însuși se numesc „transformări sau operații de simetrie".

Proprietățile de simetrie ale unei molecule pot fi studiate pornind de la elementele de simetrie ale acesteia.

Elementele de simetrie ale moleculelor. Elementele de simetrie ale moleculelor sunt: centrul de inversie, axa de rotație, planul de reflexie și axa improprie de rotație.

Centrul de inversie. Un punct dintr-un corp, pentru care orice dreaptă care trece prin el taie corpul în puncte la distanțe egale de punctul respectiv se numește centru de inversie.

Axa de rotație. Dacă prin rotirea unui corp în jurul unei drepte cu un unghi de $2\pi/n$ (n întreg) se obține o poziție care suprapune corpul peste el însuși, se spune că dreapta respectivă este o axă de rotație de ordinul n. Axa de rotație de ordinul n se notează cu C_n. Prin rotirea corpului cu un unghi de 2π, corpul se suprapune de n ori peste el însuși, dacă acesta posedă o axă de ordinul n.

Plan de reflexie. Dacă o moleculă posedă un plan de simetrie, reflexia sau oglindirea în acest plan suprapune corpul peste el însuși. Planul de reflexie se notează cu σ.

Axa improprie de rotație. O rotație improprie constă dintr-o rotație urmată de o reflexie într-un plan perpendicular pe axa de rotație. Se notează cu simbolul S_n, indicele n având aceeași semnificație ca și în cazul axelor obișnuite de rotație.

Un tetraedru înscris într-un cub posedă o axă S_4 și nu are o axă C_4. Printr-o rotație C_4 se obține o poziție a tetraedrului echivalentă cu cea inițială. Printr-o rotație C_4 urmată de o reflexie într-un plan orizontal se

obține o conformație a tetraedrului echivalentă cu cea inițială. În figura 2.1, σ_h reprezintă un plan perpendicular pe axa C_4. de rotație. Efectuarea operațiilor care furnizează axa improprie de rotație se prezintă în scris, astfel:

$$\sigma_h C_4 = S_4 \quad 2.1.$$

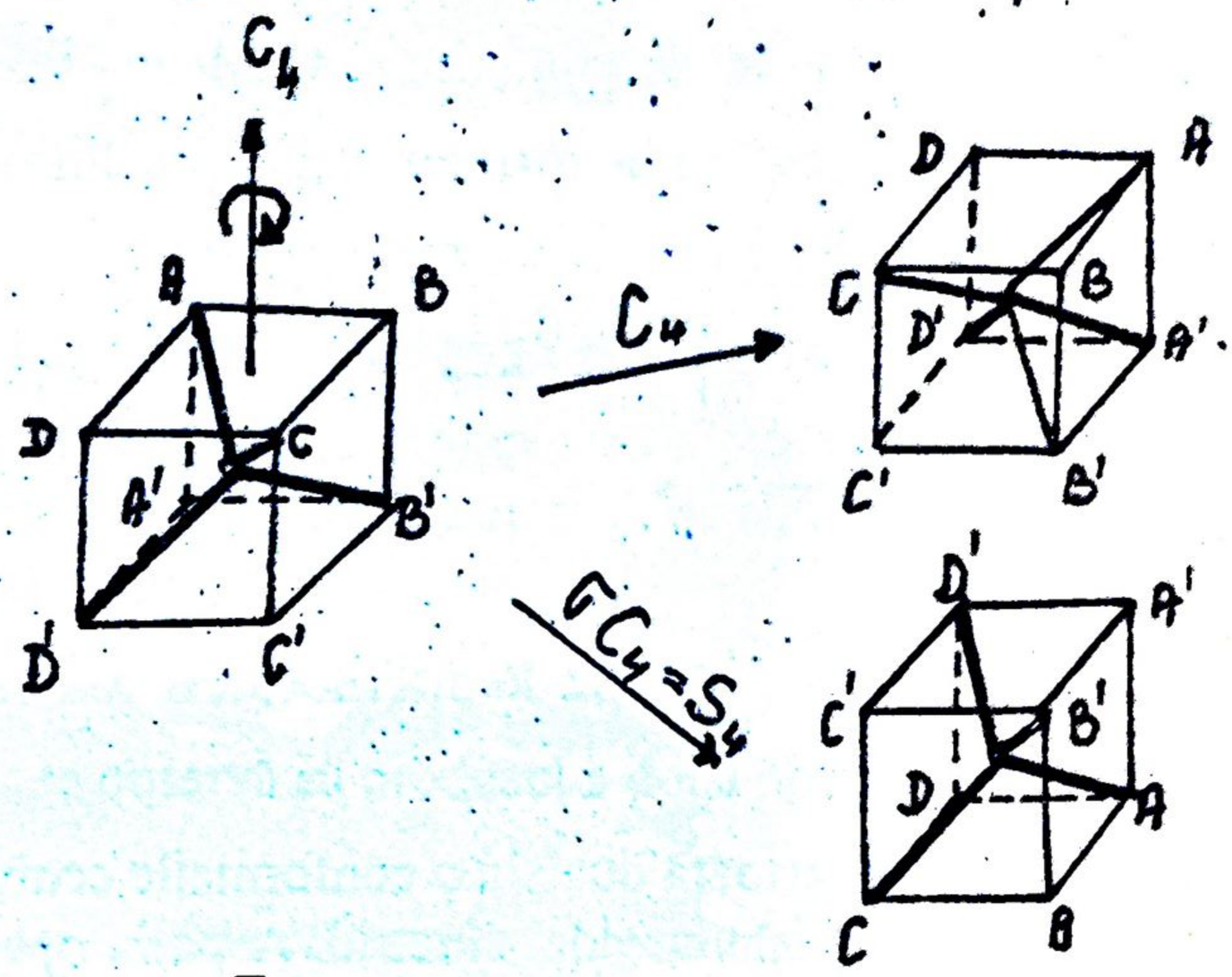


Fig. 2.1. Axa improprie de simetrie S_4.

Dacă un corp are ca elemente de simetrie axa C_n și planul σ_h independente, evident el va avea și elementul S_n, dar acesta nu va fi de fapt un element nou de simetrie. Axa S_2 este un caz particular important de axă de rotație cu reflexie, deoarece transformarea S_2 este tocmai inversiunea. Notând-o pe aceasta cu i, se poate scrie:

$$i = S_2 = C_2\sigma_h \quad 2.2$$

Operații de simetrie. Elementele de simetrie se pun în evidență prin transformări sau operații de simetrie. Operațiile de simetrie se notează cu aceleași simboluri ca și elementele respective, cărora li se adaugă o „căciulă".

Identitatea. Atunci când nu se schimbă poziția unei molecule, se efectuează o operație de simetrie numită identitatea. Identitatea se notează cu simbolul $\hat{E}$.

Inversia. Dacă o moleculă își poate schimba coordonatele (x, y, z) ale fiecărui nucleu, relative la un punct, în coordonatele (-x, -y, -z) și se obține o configurație echivalentă, atunci acel punct se numește centru de inversie. Operația respectivă numită inversie se notează cu $\hat{i}$.

Rotația. Operația rotație cu un unghi de $2\pi/n$ grade se notează cu $\hat{C}_n$. Rotația unui pătrat, cu axele sale de rotație, se observă în fig. 2.2. Axele C_4 și C_2 sunt perpendiculare pe planul hârtiei și trec prin centrul pătratului. Axele C'_2 și C''_2 se găsesc în planul hârtiei.

Axa cu ordinul cel mai mare, adică axa cu cel mai mare sufix se numește axa principală. Pentru un ion complex $(PtCl_4)^{2-}$ plan-pătrat, axa principală C_4, este perpendiculară pe planul hârtiei, dacă planul pătrat al ionului se găsește în planul hârtiei. Operația de rotație se poate repeta. Se obține o altă poziție ce se notează cu $\hat{C}_4^2$. Aceeași conformație se obține printr-o rotație cu 180° $(\hat{C}_2)$

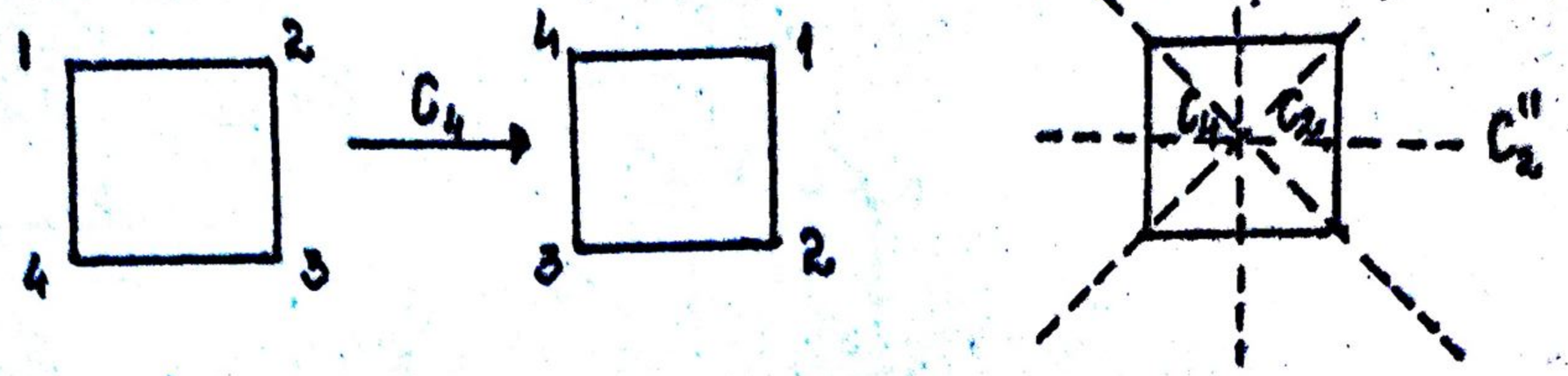


Fig. 2.2. **Rotația unui pătrat. Axe de rotație în pătrat.**

O rotație ulterioară duce la o conformație echivalentă, astfel încât $\hat{C}_4^3$, este de asemenea, o operație de simetrie. A patra operație de rotație duce la poziția inițială. Cele patru operații succesive, de mai sus, se pot scrie:

$$\hat{C}_4^1 = \hat{C}_4^1; \hat{C}_4^2 = \hat{C}_2; \hat{C}_4^3 = \hat{C}_4^3; \hat{C}_4^4 = \hat{E}.$$

Există, deci, două operații de rotație $\hat{C}_4$, una $\hat{C}_4^1$ și cealaltă $\hat{C}_4^3$, deoarece restul sunt egale cu alte operații. Axele de rotație, de tipul celor de mai sus, se numesc axe proprii de rotație.

2.1. *Compunerea operațiilor de simetrie*

Să considerăm o moleculă plană AB_3 reprezentată în fig. 2.3, în care atomii B sunt plasați în vârfurile triunghiului echilateral și substituiți cu punctele ABC, iar atomul A al moleculei AB_3 se presupune în centrul triunghiului. Această moleculă are următoarele elemente de simetrie: E, σ_h, $C_3(1)$, $C_3(2)$, $S_3(1)$, $S_3(2)$, $\sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, \sigma_{v_3}$, $C_2(1)$, $C_2(2)$, $C_2(3)$. Axa ternară este perpendiculară pe planul moleculei. Axele binare sunt pe bisectoarele unghiurilor din vârfurile A, B, C, în planul figurii.

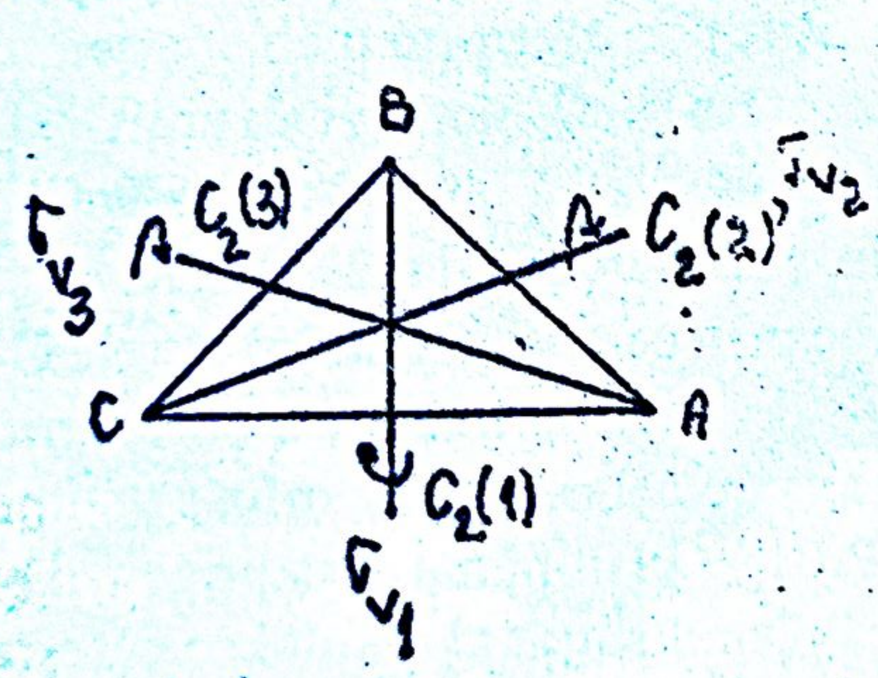


Fig. 2.3. **Elemente de simetrie ale unei molecule plane de tip AB_3.**

Produsul a două operații de simetrie (compunerea a două operații de simetrie, figurată prin scrierea acestora una după alta) este egal cu o altă operație de simetrie pentru același sistem. De exemplu:

$$\hat{\sigma}_{v_1}\hat{\sigma}_{v_2} = \hat{C}_3 \qquad 2.3.$$

Pentru a explica această relație să admitem că A (atomul din A sau chiar vârful A al triunghiului echilateral) este supus unei reflexii în planul σ_{v_2}. În acest caz, A se transformă în B. Elementul B supus unei noi reflexii în planul σ_{v_1}, rămâne neschimbat, deoarece acest plan conține pe B. A supune pe „A" la două reflexii succesive este echivalent cu a supune pe „A" unei rotații cu 120° în cazul de mai sus. Produsul a două operații de simetrie, notate A și B, este comutativ dacă există relația:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \qquad 2.4.$$

În cazul de mai sus, se observă că produsul a două operații σ_{v_2} și σ_{v_1} nu este comutativ.

Tabelul de multiplicare. Să ne referim la molecula NH_3. Aceasta aparține grupului punctual C_{3v}. Operațiile de simetrie ale acestei molecule sunt: $\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_{v_1}, \hat{\sigma}_{v_2}, \hat{\sigma}_{v_3}$. Totalitatea produselor între operațiile de simetrie ale acestei molecule sunt trecute în tabelul 2.1.

Molecula respectivă conține trei plane de reflexie verticale. Axa de cea mai înaltă simetrie este de ordinul 3. În tabelul 2.1., operația aplicată prima este pe orizontală, iar a doua este pe verticală. Se observă că produsul a două operații de tipul $\hat{C}_3$ și $\hat{C}_3^2$ este:

$$\hat{C}_3\hat{C}_3^2 = \hat{E} \qquad 2.5.$$

de unde rezultă că $\hat{C}_3^2$ este reciprocul lui $\hat{C}_3$. O relație analogă este:

$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_1 = \hat{E}$$

de unde rezultă că $\hat{\sigma}_1$ este propriul său reciproc.

Clasele operațiilor de simetrie. Dacă este îndeplinită relația:

$$X \cdot A \cdot X^{-1} = B, \qquad 2.6.$$

Tabelul 2.1.

Tabelul de multiplicare a operațiilor grupului C_{3v}

C_{3v}	E	C_2	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3^2	C_3	E

unde X, A și B sunt operații de simetrie ale unui grup, se spune că operațiile de simetrie A și B aparțin aceleiași clase. De exemplu:

$$C_3 \sigma_{v_1} C_3^{-1} = \sigma_{v_2}$$

Operațiile de simetrie σ_{v_1} și σ_{v_2} sunt conjugate. Toate operațiile de simetrie conjugate formează o clasă. Pentru operațiile de simetrie ale grupului D_{3h} se obțin șase clase:

1. E
2. σ_h
3. $2C_3$
4. $2S_3$
5. $3\sigma_v$
6. $3C_2$

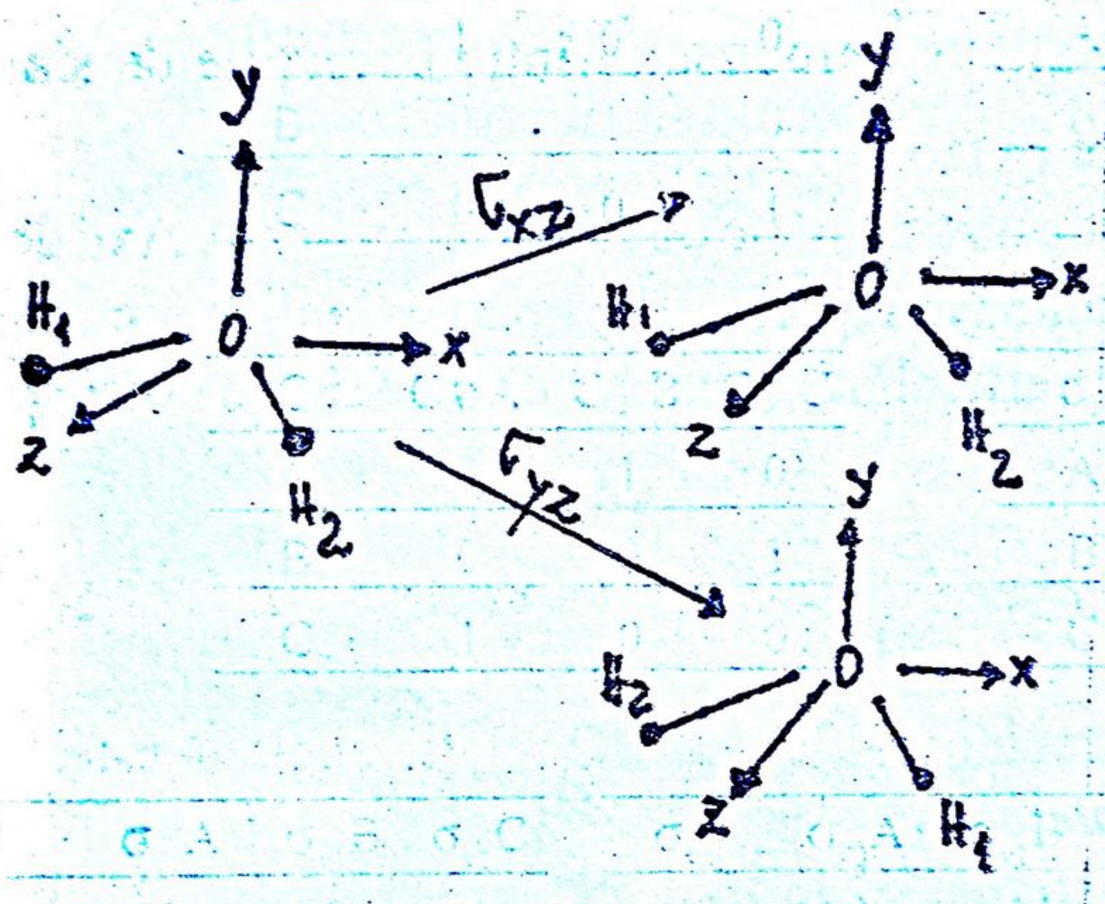


Fig. 2.4.

2.2. *Reprezentările grupurilor de simetrie.*

Aplicarea operațiilor de simetrie la obiecte concrete constituie o reprezentare a grupului. Elementele concrete formează o bază a reprezentării și ele pot fi molecule, atomi, vectori, coordonate, funcții, funcții proprii etc.

Molecula de apă aparține grupului C_{2v}. Operațiile de simetrie sunt: E, C_2, σ_v (XZ), σ_v(YZ). Modul cum acționează o astfel de operație se vede din fig. 2.4.

Pentru a vedea cum acționează operația de simetrie, formăm tabelul de multiplicare:

Tabelul 2.2.

Multiplicarea operațiilor din grupul C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
E	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
C_2	C_2	E	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	E	C_2
$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E

Tabelul 2.2. prezintă operațiile de multiplicare pentru acest grup. Dacă se acordă numărul 1 pentru fiecare operație:

E	C_2	$\sigma_v(XZ)$	$\sigma_v(YZ)$
1	1	1	1

atunci o operație de multiplicare se realizează astfel:

$$C_2\sigma_v(XZ) = \sigma_v(YZ) = 1.1 = 1.$$

În mod asemănător se obține tabelul 2.3. de numere.

În acest mod tabela de multiplicare se înlocuiește cu tabela de numere. Numerele respective se numesc caractere. Acestea satisfac regulile de multiplicare a operațiilor din cadrul grupului C_{2v}.

Fiecare linie de caractere notată Γ_i se numește o reprezentare a grupului. Tabela de caractere se poate simplifica grupând împreună toate operațiile dintr-o clasă.

Se obțin în acest fel reprezentări ireductibile. Numărul reprezentărilor ireductibile este egal cu numărul claselor operațiilor de simetrie.

La orice operație de simetrie corespunde în mecanica cuantică un operator. Astfel de exemplu operației C_3 îi corespunde un operator $\hat{C}_3$. Prin aplicarea acestui operator punctului A din figura 2.3. acesta se transformă în punctul B. Acesta se poate scrie:

$$C_3A = B.$$

Toate operațiile de simetrie se pot scrie în mod operațional. Pentru cazul moleculei AB_3, din figura 2.3, se poate scrie:

$EA = A$	$EB = B$	$EC = C$
$C_3A = B$	$C_3B = C$	$C_3C = A$
$\sigma_{v1}A = C$	$\sigma_{v1}B = B$	$\sigma_{v1}C = A$

Tabelul 2.3.

Tabelul de caractere al grupului C_{2v}.

S	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1
4	1	-1	-1	1

Într-un mod asemănător se pot scrie şi celelalte operaţii. În general un element al bazei se poate transforma într-o combinaţie liniară a elementelor bazei:

$$SA = s_{1A}A + s_{2A}B + s_{3A}C + \ldots$$
$$SB = s_{1B}A + s_{2B}B + s_{3B}C + \ldots \qquad 2.7.$$

Pentru orice operaţie de simetrie există o matrice a coeficienţilor s_{ij} pentru diferite elemente ale bazei. Aceasta este matricea de transformare a bazei sub acţiunea operaţiilor de simetrie. Elementele de matrice se obţin după convenţia: când un element al bazei se transformă sub acţiunea unei operaţii de simetrie în el însuşi sau în alt element acesta se notează cu 1. În caz contrar elementul de matrice este zero. Pentru fiecare operaţie de simetrie există o matrice de transformare. Matricile de transformare a bazei A, B, C sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{3h} sunt următoarele:

E	EA	EB	EC
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

C_3	C_3A	C_3B	C_3C
A	0	0	1
B	1	0	0
C	0	1	0

C_3^2	C_3^2A	C_3^2B	C_3^2C
A	0	1	0
B	0	0	1
C	1	0	0

σ_h	σ_hA	σ_hB	σ_hC
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

σ_{v1}	$\sigma_{v1}A$	$\sigma_{v1}B$	$\sigma_{v1}C$
A	0	0	1
B	0	1	0
C	1	0	0

σ_{v2}	$\sigma_{v2}A$	$\sigma_{v2}B$	$\sigma_{v2}C$
A	0	1	0
B	1	0	0
C	0	0	1

σ_{v3}	$\sigma_{v3}A$	$\sigma_{v3}B$	$\sigma_{v3}C$
A	1	0	0
B	0	0	1
C	0	1	0

Suma diagonalei principale $\Sigma_i s_{ii}$ reprezintă caracterul, χ_s, operaţiei S în reprezentarea dată.

Relaţiile de multiplicare a operaţiilor de simetrie se pot controla cu ajutorul matricilor de transformare. Astfel, de exemplu, $\sigma_{v1} \cdot \sigma_{v2} = C_3$ se poate scrie ca un produs între matricile respective:

$$\Gamma(\sigma_{v1}) \cdot \Gamma(\sigma_{v2}) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \Gamma(C_3) \qquad 2.8.$$

Factorizarea bazei. Alegerea bazei de reprezentare a unui grup de simetrie nu este o problemă univocă. Mai multe baze pot descrie comportarea aceluiași obiect fizic concret.

În locul unei baze alese arbitrar se poate alege și o combinație liniară a elementelor primei baze fără a altera semnificație fizică a reprezentării. Acest fapt este valabil când elementele concrete sunt puncte materiale. Semnificația fizică se ia în considerare când combinația liniară este formată din funcții proprii care trebuie să lase neschimbată valoarea energiei totale, și care constituie soluții fizice admisibile ale ecuației lui Schrödinger.

Să admitem că A, B și C sunt trei funcții proprii care au o distribuție unghiulară astfel ca să se realizeze densitatea de electroni maximă pe direcțiile OA, OB și OC. Să admitem că aceste funcții proprii sunt degenerate în raport cu energia.

Fără a falsifica valorile proprii ale energiei se poate lua ca bază în locul lui Ψ_A, Ψ_B, Ψ_C o alta, formată din combinațiile liniare ale lui Ψ_A, Ψ_B, Ψ_C:

$$\begin{aligned}\Psi_{A'} &= t_{11}A + t_{21}B + t_{31}C \\ \Psi_{B'} &= t_{12}A + t_{22}B + t_{32}C \\ \Psi_{C'} &= t_{13}A + t_{23}B + t_{33}C\end{aligned} \qquad 2.9.$$

Transformarea aceasta se poate exprima cu matricea coeficienților t_{ij}.

De la baza A′, B′, C′ se poate trece la baza de origine cu o transformare inversă celei de mai sus, cu ajutorul matricii.

$$\begin{aligned}\Psi_A &= t_{11}^{-1}A' + t_{21}^{-1}B' + t_{31}^{-1}C' \\ \Psi_B &= t_{12}^{-1}A' + t_{22}^{-1} - tB' + t_{32}^{-1}C' \\ \Psi_C &= t_{13}^{-1}A' + t_{23}^{-1}B' + t_{33}^{-1}C'\end{aligned}$$

Matricea $|t_{ij}^{-1}|$ a transformării inverse este inversa matricii $|t_{ij}|$ a transformării directe.

Ținând seama de definia produsului matricilor și de faptul că o operație de simetrie aplicată elementelor bazei este reprezentată tot de o matrice se poate scrie:

$$|s'| = |t^{-1}| \cdot |s| \cdot |t| \qquad 2.11.$$

Această relație se mai poate scrie pentru matricile corespunzătoare unei operații de simetrie s:

$$\Gamma_{(s')} = |t^{-1}| \cdot |\Gamma_{(s)}| \cdot |t| \qquad 2.12.$$

Transformarea bazei (a reprezentării) se face înmulțind matricea operației de simetrie $|S|$, la stânga cu matricea transformării inverse și la dreapta cu matricea transformării directe.

O transformare de tipul 2.11 sau 2.12 se numește transformare de afinitate. Matricile de transformare relative la operații de simetrie din aceeași clasă (conjugate) sunt legate între ele prin transformări de afinitate. Prin transformări de afinitate matricile se factorizează adică se transformă în matrici mai mici, simetrice față de diagonala principală și cu un număr de elemente nediagonale egale cu zero. Operația poartă numele de reducerea matricilor de transformare. Printr-o transformare de afinitate elementele bazei se transformă în sub-baze reduse ai căror membrii se transformă numai în ei înșiși. În acest mod reprezentările unui grup se exprimă mai simplu. Prin factorizare reprezentările reductibile se exprimă cu ajutorul unor reprezentări mai simple numite reprezentări ireductibile care se transformă numai în ele înșile.

2.3. *Teoreme asupra reprezentărilor*

Reprezentările ireductibile se bucură de o serie de proprietăți:

1. Între dimensiunile l_1, l_2, l_3 ... ale reprezentărilor ireductibile ale unui grup și, ordinul grupului h, există relația:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \ldots = \sum_i l_i^2 = h \qquad 2.13.$$

2. Se numește caracter $\chi_t(S)$ al operației de simetrie S în reprezentarea t (reductibilă sau ireductibilă) a unui grup, suma elementelor diagonale a matricii corespunzătoare de transformare $\Gamma_t(S)$:

$$\chi_t(S) = \sum_l \Gamma_t \cdot (S)_{ii} \qquad 2.14.$$

3. Suma pătratelor caracterelor tuturor operațiilor de simetrie în orice reprezentare ireductibilă a grupului este egală cu ordinul grupului:

$$\sum_s \chi_s^2(S) = h \qquad 2.15.$$

4. Orice matrice H autoadjunctă se poate transforma într-o matrice diagonală prin transformări de afinitate cu o matrice unitară.

$$U^{-1}HU = D \qquad 2.16.$$

5. Matricile de transformare ale unei reprezentări se pot transforma în matrici unitare printr-o transformare de afinitate:

$$\Gamma(R)' = T^{-1}\,\Gamma(R)\,T \qquad 2.17.$$

6. Numai matricile multipli ai matricii unitare sunt comutabile cu toate matricile unei reprezentări ireductibile i:

$$\Gamma_i(S)\,M = M\Gamma_i(S) \qquad 2.18.$$

7. Dacă $\Gamma_r(S)$ și $\Gamma_s(S)$ sunt două reprezentări ireductibile diferite și neechivalente, ale unui grup de simetrie, numai matricea zero satisface relația de comutabilitate:

$$M\,\Gamma_r(S) = \Gamma_s(S)M \qquad 2.19.$$

8. Dacă $\Gamma_r(S)$ și $\Gamma_s(S)$ sunt două reprezentări ireductibile neechivalente ale aceluiași grup, este valabilă relația:

$$\Sigma\Gamma(S)_{ik}\,\Gamma_r(S)^*_{jl} = O \qquad 2.20.$$

pentru toate valorile indicilor i, k, j, l.

Reducerea reprezentărilor. Caracterele operației de simetrie sunt invariante la toate transformările de afinitate, pentru orice operație de simetrie. Vom avea:

$$\chi(S) = \Sigma_r\, a_r\, \chi_r(S) \qquad 2.21.$$

unde χ (fără indice) este caracterul operației de simetrie al reprezentării de redus și χ_r caracterul operației de simetrie al reprezentării „r" ireductibile al grupului și „a_r" numărul care arată de câte ori Γ_r apare printre produsele de reducere ale reprezentării reductibile.

Multiplicând pe 2.21 cu $\chi^*_s(S)$. și apoi însumând asupra tuturor elementelor de simetrie S se obține:

$$\sum_s \chi(S)\chi_s^*(S) = \sum_s \sum_r a_r \chi_r(S)\chi_s^*(S) =$$
$$= \sum_r a_r \sum_s \chi_r(S)\cdot\chi_s^*(S) = \sum_r a_r h\delta_{rs} = a_s h \qquad 2.22.$$

sau:

$$\boxed{a_s = \frac{1}{h}\sum_s \chi(S)\chi_s^*(S)}$$

Această relație indică modul de reducere a sistemului de caractere a reprezentării reductibile după sistemul de caractere al reprezentării ireductibile.

2.4. *Modul de obținere al caracterelor și reprezentărilor ireductibile*

Pentru grupul D_{3h} se pot găsi reprezentările și caracterele ireductibile în modul următor.

Deoarece caracterele, în aceeași reprezentare, sunt egale pentru toate operațiile din aceeași clasă, se poate însuma asupra claselor ca și asupra operațiilor de simetrie. Notând cu g_x numărul de operații de simetrie cuprinse în clasa X se obține:

$$\sum_1^k{}_x\, g_x \chi_s^2(S_x) = h. \qquad 2.23.$$

unde x se extinde la toate clasele. Deci ca o consecință a relației 2.22 numărul „k" al claselor grupului este egal cu numărul reprezentărilor inreductibile.

Cele de mai sus arată că pentru D_{3h} există șase reprezentări ireductibile. Conform teoremei 1, suma dimensiunilor reprezentărilor ireductibile la pătrat trebuie să fie egală cu ordinul grupului:

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 = 12$$

Caracterul identității este egal cu dimensiunea reprezentății ireductibile. Pentru orice reprezentare suma pătratelor caracdrelor trebuie să fie 12. Dacă dimensiunea unei reprezentări ireductibile este 1 caracterele altor operații nu pot fi superioare celor ale identității adică, nu pot fi mai mari decât 1 și pentru a avea 12 ca sumă a 12 pătrate de numere întregi, toate mai mici sau egale cu 1, aceste numere trebuie să fie sau +1 sau -1. Caracterele operației σ_h trebuie să fie egale sau opuse cu cele ale identității. După teorema 8 caracterele reprezentărilor ireductibile trebuie să fie ortogonale între ele.

Pentru primele patru reprezentări nedegenerate din relația de ortogonalitate rezultă că se poate lua pentru prima reprezentare caracterul 1, pentru toate operațiile de simetrie și pentru celelalte trei de șase ori +1 și de șase ori -1.

Pentru ultimele două reprezentări dublu degenerate cifra 12 se poate realiza astfel:

$$4 + 4 + 1 + 1 + 1 + 1 + (6.0) = 12$$

Prin urmare din cele 10 operații de simetrie (exceptând pe E și σ_h), patru trebuie să aibă caracterul ± 1, șase trebuie să aibă caracterul zero.

După aceste considerații rezultă tabelul 2.4 de caractere și reprezentările ireductibile ale grupului D_{3h}.

Tabelul 2.4

Caracterele și reprezentările ireductibile ale grupului D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-1	+1	0

Pentru un compus plan reprezentat prin figura 2.3, tabelul 2.5 al caracterelor reductibile se obține prin însumarea diagonalei principale a matricilor de transformare. Utilizând formula 2.23, de reducere a

caracterelor reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile se obțin:

Tabelul 2.5

Caracterele reprezentărilor reductibile ale Γ, (fig. 2.3)

S	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2S_3$	$3C_2$
χ	3	0	1	3	0	1

$$n_{A_1'} = \frac{1}{12}(3.1.+2.0.1.+3.1.1.+3.1.+2.0.1.+3.1.1.) = 1$$

$$n_{A_1''} = \frac{1}{12}(3.1.+2.0.1.+3.1.1.+3(-1)+2.0.(-1)+3.1.(-1) = 0$$

$$n_{A_2'} = \frac{1}{12}(3.1.+2.0.1.+3.1.(-1)+3.1.+2.0.1.+3.1.(-1) = 0$$

$$n_{A_2''} = \frac{1}{12}(3.1.+2.0.1.+3.1.(-1)+3.(-1)+2.0.(-1)+3.1.1.) = 0$$

$$n_{E_1'} = \frac{1}{12}(3.2.+2.0.(-1)+3.1.0.+3.2.+2.0.(-1)+3.1.0.) = 1$$

$$n_{E_1''} = \frac{1}{12}(3.2.+2.0.(-1)+3.1.0.+3.(-1)+2.0.1.+3.1.0.) = 0$$

Deci: $\Gamma = A_1' + E'(D_{3h})$.

2.5. *Teoria hibridizării*

La formarea legăturilor covalente numai în puține cazuri electronii se comportă ca aparținând unor OA puri, s, p, d, cu forme și energii diferite, ci unor orbitali atomici hibrizi, care sunt combinații liniare ale OA puri. Orbitalii hibrizi sunt echivalenți ca formă și energie (degenerați), orientați în spațiu, astfel încât să formeze între ei unghiuri cât mai mari posibile, egale între ele. Numărul OA hibrizi este egal cu numărul OA inițiali participanți la hibridizare. Într-un orbital hibrid norul electronic este concentrat pe o anumită direcție în spațiu și se realizează întrepătrunderi mai intense cu norii electronici ai altor atomi. Direcțiile OA hibrizi reprezintă chiar direcțiile covalentelor.

Pentru promovarea electronilor din OA „s" în OA „p" sau „d", ca urmare a unor tranziții electronice și a transformării OA respectiv în orbitali hibrizi, se consumă energie, numită energie de promovare, respectiv energie de hibridizare.

care este compensată de energia de legătură care se degajă la formarea noilor legături hibride.

În funcție de numărul și natura OA care participă la formarea legăturilor covalente se cunosc diferite tipuri de hibridizări.

Metoda hibridizării implică utilizarea în acest mod a funcțiilor proprii atomice ψ_{nl} pentru a explica existența unor legături cu anumite proprietăți direcționale. Se pot vedea pe această cale unele configurații geometrice simple, corespunzătoare grupurilor de simetrie respective.

Esența teoriei hibridizării constă în afirmația că orbitalele utilizate de atomi pentru formarea legăturilor chimice nu sunt orbitale atomice pure ci sunt combinații liniare ale acestora, numite orbitale hibride. Deoarece orbitalele hibride au proprietăți direcționale bine definite este de la sine înțeles că teoria hibridizării reprezintă alt aspect al principiului dirijării valențelor în combinațiile chimice covalente, în directa corelație cu stereochimia acestor compuși.

Din punct de vedere al teoriei grupurilor se examinează proprietățile de transformare a funcțiilor proprii reale ψ_{nl} sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului căruia aparține molecula examinată și atribuirea acestor proprietăți la diversele reprezentări ireductibile ale grupului punctul. Proprietățile de transformare ale funcțiilor $\psi_{nl,}$ depind de „l" și eventual de „m" și nu depind de „n".

Dintre funcțiile atomice ψ_{nl} reale se aleg acelea care corespund reprezentărilor ireductibile ale figurii geometrice căreia îi aparține molecula examinată. Este deci necesar să se cunoască atribuirea funcțiilor proprii reale la reprezentările ireductibile ale diferitelor grupuri examinate. În acest scop se alcătuiește tabelul 2.6.

Tabelul 2.6.

Atribuirea funcțiilor proprii la diferite reprezentări ireductibile ale grupurilor

Funcția reală	Reprezentări ireductibile ale grupurilor						
	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	D_{3h}	D_{4h}	O_h	T_d
s	A_1	A_1	A_1	A'_1	A_{1g}	A_{1g}	A_1
p_x	B_1	E	E	E′	E_u	T_1	T_2
p_y	B_2	E	E	E′	E_u	T_1	T_2
p_z	A_1	A_1	A_1	A''_1	A_{2u}	T_1	T_2
d_{x^2}	A_1	A_1	A_1	A'_1	A_{1g}	E_g	E
$d_{x^2-y^2}$	A_1	E	B_1	E′	B_{1g}	E_g	E
d_{xy}	A_2	E	B_2	E′	B_{2g}	T_{2g}	T_2
d_{xz}	B_1	E	E	E″	O_g	T_{2g}	T_2
d_{yz}	B_2	E	E	E″	E_g	T_{2g}	T_2

Principalele tipuri de hibridizări care rezultă din analiza reprezentărilor ireductibile ale grupului căruia aparține molecula studiată sunt date în tabelul 2.7.

Tbelul 2.7.

Clasificarea orbitalelor atomice după reprezentările ireductibile ale unor grupuri punctuale

Stereochimie	Forma geometrică	Grup	Reprezentare ireductibilă	Orbitale atomice	Hibridizare
	liniară	$D_{\infty h}$	A_{1g}	s sau d_{z^2}	$\underline{sp}$ sau dp
			A_{2u}	și p_z	
	trigonală plană	D_{3h}	A_1'	s sau d_{z^2}	$\underline{sp^2}$ sau dp^2 sau sd^2
			E'	p_x, p_y sau d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$	
	piramidă trigonală	C_{3v}	A_1	s sau p_z sau d_{z^2}	$\underline{sp^3}$ sau p^3
			E	p_x, p_y sau d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$	sau pd^3 sau sd^3
	piramidă pătrată	C_{4v}	A_1	s sau d_{z^2}	
			E	p_x, p_y sau d_{xz}, d_{yz}	$\underline{dsp^2}$ sau $\underline{p^2d^2}$ sau d^4
			B_1	$d_{x^2-y^2}$	
	plan tetragonal	D_{4h}	A_{1g}	s sau d_{z^2}	
			E_u	p_x, p_y	$\underline{dsp^2}$ sau d^2p^2
			B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	
	tetraedrică	T_d	A_1'	s	
			T_2	p_x, p_y, p_z sau d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\underline{sp^3}$ sau d^2s
	octaedrică,	O_h	A_{1g}	s	
			E_g	d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$	$\underline{d^2sp^3}$
			T_{1u}	p_x, p_y, p_z	

Se observă din tabel că este vorba de un număr limitat de combinații liniare de funcții proprii care pot furniza același aranjament geometric.

2.5.1. *Hibridizarea diagonală*

Să admitem că ne interesează proprietățile combinației liniare a unei orbitale s cu una p_z, adică hibridizarea sp sau diagonală. Cele două funcții hibride pot fi scrise:

$$H_1 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a + \sqrt{3}b\cos\theta) = a\psi_s + b\psi_{p_z}$$

$$H_2 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a' + \sqrt{3}b'\cos\theta) = a'\psi_s + b'\psi_{p_z} \qquad 2.26.$$

Pentru ca H_1 să fie maxim pe direcția z a unei molecule liniare AB_2, trebuie ca „a" și „b" să aibă același semn și θ să fie zero.

Al doilea orbital H_2 trebuie să fie ortogonal cu primul, ceea ce impune relația:

$$aa' + bb' = 0$$

De aici decurge că a' și b' să aibă semn opus. Cu această condiție se obține un maxim absolut pentru h_2 în direcția $\theta = \pi$. Deci B se plasează pe aceeași axă B-A-B formând un unghi de 180°. Pentru ca legăturile să fie echivalente, este necesar ca funcția ψ_s, să fie egal repartizată între cele două funcții hibride, deci $a = a'$.

Ținând seama de cele de mai sus, valorile celor patru coeficienți, a, a' b și b' se pot determina în funcție de proprietățile funcțiilor hibride.

Din condițiile de normare: $\int H_i H_i dv = 1$ rezultă:

$$a^2 + b^2 = 1 \text{ și } a'^2 + b'^2 = 1$$

Dacă $a = a'$, rezultă $a^2 + b'^2 = 1$, deci $b = b'$

Din condițiile de ortogonalitate, $\int H_i H_i dv = 0$, rezultă:

$$aa' + bb' = 0 \text{ sau } aa' - bb' = 0$$

Ținând seama că a' și b' trebuie să fie de semn opus, reținem relația $aa' - bb' = 0$. Având în vedere un rezultat anterior se obține: $a^2 - b^2 = 0$ sau $a^2 = b^2$. În final se poate scrie

$$a^2 + b^2 = a^2 + a^2 = 1, \text{ sau } 2a^2 = 1, \text{ de unde } a = 1/\sqrt{2}.$$

Deci,

$$a = 1/\sqrt{2}; a' = 1/\sqrt{2}; b = 1/\sqrt{2} \text{ și } b' = -1/\sqrt{2}.$$

Funcțiile hibride se pot scrie astfel:

$$H_1 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

$$H_2 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z) \qquad 2.27.$$

unde s-a prezentat și o formă simplificată a orbitalelor hibride.

Admițând că funcțiile hibride au aceeași parte unghiulară, se dă diagrama polară a hibridizării sp în fig. 2.5. Se observă cele două orbitale hibride H_1 și H_2. Aceasta arată că orbitalele hibride sunt mai extinse în spațiu în direcția legăturii, deci au proprietăți de acoperire mai pronunțate decât orbitalele pure și sunt mai apte pentru a forma legături chimice. Celelalte orbitale p_y și p_x sunt orbitale pure care dau cele două legături π cunoscute ale acetilenei din fig. 2.6.

În $BeCl_2$ și $HgCl_2$ atomii de beriliu și de mercur sunt în stare de hibridizare sp. Cele două legături formează un unghi de 180°, ca în figura 2.7.

Orbitalele hibride sp se aseamănă cu orbitalele pure p, sunt însă mai extinse în spațiu pe direcția legăturii, ceea ce permite o suprapunere a norilor electronici mai puternică. Se formează în acest fel o legătură chimică mai stabilă decât prin orbitalele pure. Există și alte molecule în care se găsesc atomi hibridizați diagonal. Exemplu: CO_2, COS, CS_2, CSe_2, $(CN)_2$, R-N=C=S, X-C=N, etc.

2.5.2. *Hibridizarea trigonală sp^2*

Pentru a forma trei legături plane cu unghiul între ele de 120°, este necesar să utilizăm trei funcții proprii ale atomului având densitate maximă de sarcină electronică în cele trei direcții. Acestea trebuie să fie capabile

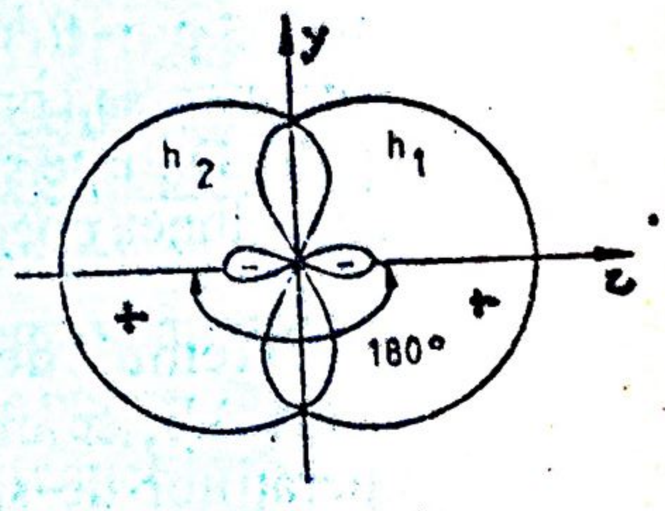


Fig. 2.5.

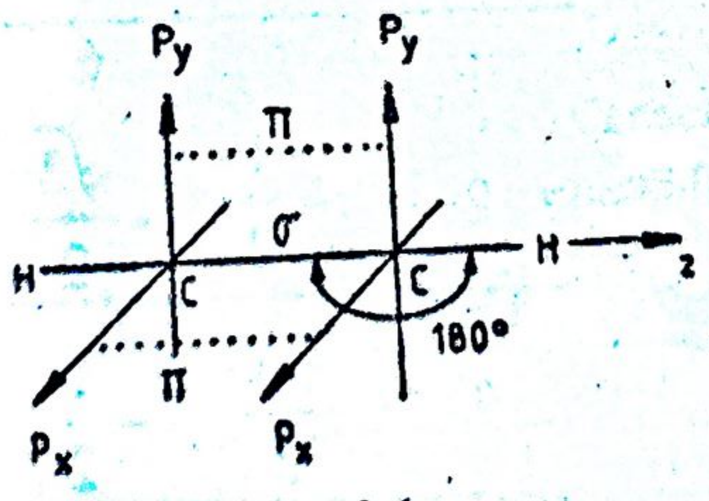


Fig. 2.6.

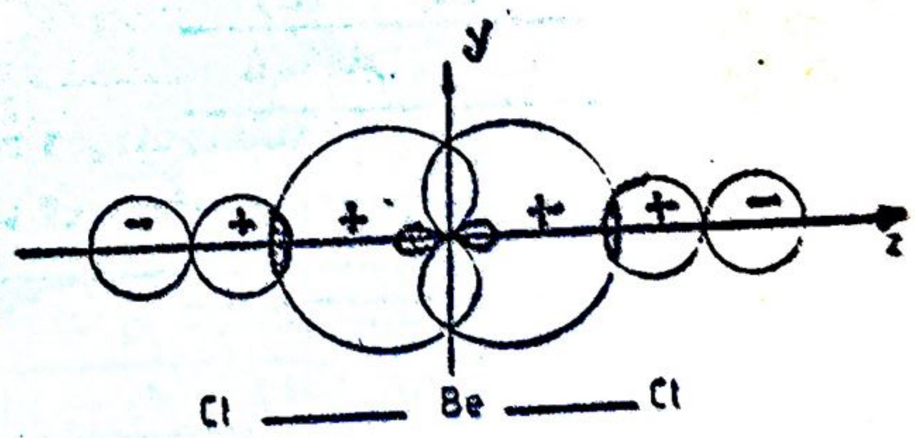


Fig. 2.7. Hibridizarea sp în $BeCl_2$

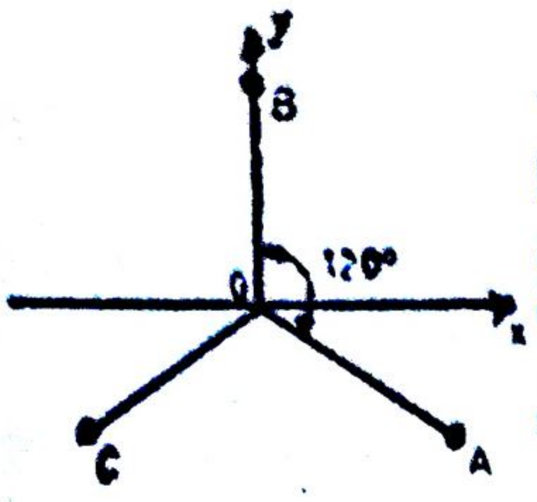


Fig. 2.8. Molecula AB_3 plană.

să inducă o reprezentare a grupului D_{3h}, adică trebuie să fie capabile să se transforme ca reprezentările ireductibile $A'_1 + E'$, reprezentări după care se transformă cele trei puncte A, B, C din figura 2.8. Rezolvarea acestei probleme se poate obține prin mai multe procedee:

a) Se vor examina funcțiile atomice pentru a vedea care se tranformă după reprezentarea A_1 și care după E'. Funcțiile reale ψ_{nl}, constituie adesea o bază deja redusă după reprezentările celor mai comune grupuri de simetrie.

Deci este suficient să examinăm proprietățile de simetrie ale funcțiilor reale ψ_{nl} și să confruntăm caracterele metricilor lor de transformare cu tabelul de caractere ale reprezentărilor ireductibile ale grupului examinat.

Pentru a calcula matricele de transformare, ne amintim că în expresia analitică a orbitalelor atomice reale, toate constantele și funcțiile de coordonate „r" rămân neschimbate la orice operație de simetrie. În consecință, comportamentul funcțiilor ψ_{nl} reale sub acțiunea operațiilor de simetrie este determinat de modul cum funcțiile proprii depind de θ și φ (sau de x, y și z când orbitalele reale sunt exprimate în funcție de coordonatele carteziene).

Să admitem că atomul central are la dispoziție orbitale atomice s și p pentru a forma legături și să vedem care dintre ele sunt capabile să formeze trei legături plane cu unghiuri între ele de 120°.

O orbitală s este funcție numai de r și deci rămâne aceeași sub acțiunea oricărei operații de simetrie, deci caracterul este 1 pentru toate operațiile de simetrie. Această orbitală aparține reprezentării ireductibile total simetrice A'_1 a grupului D_{3h}.

Cele trei funcții p se pot scrie sub forma:

$$p_x = f(r)x, \quad p_y = f(r)y \quad \text{și} \quad p_z = f(r)z$$

Pentru a arăta cum se comportă aceste funcții sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h} este suficient să analizăm modul în care se transformă axele x, y și z sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului D_{3h}, deoarece f(r) este invariant.

Admițând sistemul de coordonate din figura 2.8 în care este amplasată molecula AB_3 se obțin matricele de transformare a bazei (x, y, z) sub acțiunea operațiilor de simetrie. Axa z este perpendiculară pe planul figurii în punctul 0.

E	Rz	Ex	Ey
z	1	0	0
x	0	1	0
y	0	0	1

C_2			
	1	0	0
	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
	0	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	$-\frac{1}{2}$

$\sigma_{v(1)}$			
	1	0	0
	0	-1	0
	0	0	1

σ_h			
	-1	0	0
	0	1	0
	0	0	1

S_3			
	-1	0	0
	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
	0	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	$-\frac{1}{2}$

C_2			
	-1	0	0
	0	-1	0
	0	0	1

Din forma metricelor de transformare se observă că este deja prezentă separarea în reprezentări ireductibile. De fapt, funcția proprie p_z se transformă numai în ea însăși pe când p_x și p_y se transformă numai în ele însele. Din matricele de transformare se poate scrie sistemul de caractere (tabelul 2.8.) în formă redusă.

Prin simpla confruntare cu tabelul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului D_{3h} se observă că funcția s se transformă ca reprezentarea A'_1, funcția p_z se tranaformă ca reprezentarea A''_1 și celelalte două p_x și p_y ca E'. În consecință, trei legături plane care să formeze unghiuri de 120° între ele se pot forma cu funcțiile s, p_x și p_y. Rămân de calculat cele trei funcții hibride sub formă de combinații liniare ale orbitalelor atomice s, p_x și p_y.

b) Pentru a calcula caracterele unor reprezentări induse de o serie completă de funcții proprii ψ_{nl} (2l + 1 funcții proprii) ne putem, servi de o formulă generală, după care toate operațiile de simetrie se pot reduce la rotații în jurul unei axe. În acest caz, unica coordonată care variază este unghiul φ. Procedeul este justificat,

Tabelul 2.8.

Caracterele reprezentărilor ireductibile ale funcțiilor p_x, p_y, p_z

E	$2C_3$	3σ	σ_h	$2S_3$	$3C_2$
1	1	1	-1	-1	-1
2	-1	0	2	-1	0

deoarece caracterul este invariant la orice schimbare a sistemului de axe de coordonate şi este egal pentru toate elementele din aceeaşi clasă.

Deci, proprietăţile direcţionale ale unei funcţii proprii ψ_{nlm} depind aproape numai de termenul $e^{im\varphi}$ conţinut în expresia analitică, astfel încât efectul unei rotaţii cu unghiul φ_r, constă în a multiplica funcţia proprie cu un factor $e^{im\varphi_r}$. Suma acestor factori de multiplicare pentru toate cele (2l + 1) funcţii ale bazei „l", cu alte cuvinte, caracterul pentru rotaţia respectivă este:

$$\chi(S) = \sum_{1}^{l}(1 + 2\cos|m|\varphi_r) \qquad 2.28.$$

Astfel punând problema, înseamnă a găsi reprezentarea $\Gamma(\alpha,z)$ a unei rotaţii cu un unghi α în jurul axei z pentru o bază formată din armonicele sferice $Y_l^m(\Theta, \varphi)$ care are dimensiunea (2l + 1). Cei (2l + 1) vectori liniari independenţi ai bazei sunt ortonormaţi. Efectul unei rotaţii asupra lui $Y_l^m(\theta, \varphi)$ cu un unghi α este:

$$\hat{C}(\alpha,z)Y_l^m = \Theta(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im(\varphi+\alpha)} = e^{im\alpha}\cdot Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad 2.29.$$

sau în general pentru un operator liniar:

$$\hat{C}(\alpha,z)Y_l^m(\theta,\varphi) = \sum_{m'=-l}^{+l}(M^l(\hat{C}(\alpha,z)))_{m'm}Y_l^{m'}(\theta,\varphi) \qquad 2.30.$$

Egalând coeficienţii între (2.29) şi (2.30) se obţine:

$$(M^l(\hat{C}(\alpha,z)))_{m'm} = e^{im\alpha}\cdot\delta_{mm'}$$

Rezultă că matricea care dă reprezentarea lui $\hat{C}(\alpha, z)$ în baza Y_l^m cu m = -l, ... l este:

$$M^l(\hat{C}(\alpha,z)) = \begin{vmatrix} e^{-il\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\alpha} & 0 & 0 \\ . & . & . & . \\ . & . & e^{i(l-1)\alpha} & 0 \\ . & . & . & e^{il\alpha} \end{vmatrix}$$

de unde urmează caracterul reprezentării:

$$\chi(\hat{C}(\alpha,z)) = \sum_{m=-l}^{l}e^{im\alpha} = 1+\cos 2\alpha + 2\cos 2\alpha + \ldots + 2\cos l\alpha$$

Tabelul 2.9.

Sistemul de caractere al reprezentării Γ_p

D_{3h}	E	$2C_3$	3		$2S_3$	$3C_2$
Γ_p	3	0	1	3	0	1

Cu ajutorul acestei formule se pot găsi caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual continuu „k". În cele de mai sus, $\alpha = \varphi_r$. Pentru exemplul ales, în acest paragraf, al unei molecule plane AB_3 aparţinând grupului D_{3h}, se observă că unghiul φ (s) este zero pentru operaţia E şi acelaşi pentru σ_h (cu excepţia schimbării unui semn al lui cos θ), 120° pentru C_3 (şi acelaşi pentru S_3 în afară de schimbarea lui cos θ), 180° pentru C_2, iar pentru σ_v unghiul φ devine $-\varphi$. Se obţine deci, cu formula 2.8. următorul sistem de caractere al reprezentării Γ_p date în tabelul 2.9.

Aplicând formula (2.3.) se obţine:

$$\Gamma_p = A_1' + E'(D_{3h})$$

Se observă de mai sus că proprietăţile de transformare ale funcţiilor proprii nu depind de numărul cuantic „n" care intră numai în partea radială a funcţiilor proprii, ci depind numai de „l" şi „m".

De asemenea, se poate preciza faptul că numai două din cele trei funcţii proprii p (cele care aparţin reprezentării E´) pot contribui împreună cu funcţia proprie s la formarea celor trei orbitale hibride dirijate spre vârfurile triunghiului echilateral, iar geometria acestui sistem coincide cu structura moleculei AB_3 pe care o studiem în cadrul hibridizării trigonale.

În paragrafele anterioare ne-am concentrat atenţia asupra proprietăţilor de simetrie pe care terbuie să le îndeplinească funcţiile proprii atomice care contribuie la formarea celor trei orbitale hibride dirijate spre vârfurile triunghiului echilateral.

În cele ce urmează, vom arăta cum se pot găsi combinaţiile liniare ale funcţiilor hibride şi vom insista asupra proprietăţilor acestora.

c) Baza A, B, C a figurii 2.8.., se transformă sub acţiunea operaţiilor de simetrie ale grupului D_{3h} conform matricelor următoare:

E	EA	EB	EC
A	1	0	0
B	0	1	0
C	0	0	1

C_3

0	0	1
1	0	0
0	1	0

C_3^2

0	1	0
0	0	1
1	0	0

σ_1	1	0	0
	0	1	0
	0	0	1

σ_{v1}	0	0	1
	0	1	0
	1	0	0

σ_{v2}	0	1	0
	1	0	0
	0	0	1

σ_{v3}	1	0	0
	0	0	1
	0	1	0

Comparând aceste matrici cu cele precedente, se observă că deşi au aceleaşi caractere, ele nu sunt în formă redusă. Problema care se pune este aceea de a transforma baza A, B, C în formă redusă.

În consecinţă, vom face combinaţii liniare ale bazei A, B, C astfel încât noua bază A′, B′, C′ să se obţină în formă redusă. Aceasta este echivalent cu a spune că este necesar să găsim o matrice de transformare |T| cu care să factorizăm la maxim toate matricele de transformare de mai sus şi să le transformăm în cele anterioare, printr-o transformare de afinitate:

$$|s'| = |T^{-1}|\,|s|\,|T|$$

pentru toate operaţiile (S). Găsirea matricei de transformare în exemplul nostru se poate realiza în modul următor:

Se observă că una din combinaţiile liniare trebuie să se transforme numai în ea însăşi (reprezentarea A'_1). Din matricele de mai sus se vede că A se transformă în medie sub acţiunea operaţiilor de simetrie, o dată în A, o dată în B şi o dată în C. O combinaţie lineară care să se transforme numai în ea însăşi trebuie să conţină, în egală măsură, cele trei elemente ale bazei, şi deci:

$$A'(A'_1) = \sqrt{\frac{1}{3}}(A + B + C)$$

Celelalte două elemente ale bazei noi B′ şi C′ sunt determinate de condiţiile de ortogonalitate şi de normalitate. Rezultă:

$$B'(E'_1) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2A - B - C); C'(E'_2) = \sqrt{\frac{1}{2}}(B - C)$$

Matricea $|T^{-1}|$ este deci:

$$|T^{-1}| = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} \text{ şi } |T| = \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix}$$

Având aceste două matrici ale transformării directe și transformării inverse, printr-o transformare de afinitate se pot diagonaliza matricile de mai sus, obținându-se cele anterioare în forma redusă. De exemplu,

$$/C'/ = /T^{-1}/\,/C/\,/T/ =$$

$$= \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & +\sqrt{\frac{1}{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

Dacă dorim să trecem de la baza A′, B′, C′ la baza A, B, C atunci coeficienții transformării inverse sunt elementele matricei $/T^{-1}/$. Astfel, de exemplu:

$$A = \sqrt{\frac{1}{3}}A' + \sqrt{\frac{2}{3}}B' \quad \text{etc.}$$

Deoarece folosind funcții proprii, x, p_x și p_y se obține o bază redusă, înseamnă că pentru a obține trei orbitale hibride dirijate spre vârfurile A, B, C trebuie să pornim de la baza A′, B′, C′ și printr-o transformare inversă decât cea de mai sus, se obțin funcții hibride. Coeficienții acestor funcții hibride sunt dați de elementele matricei $/T^{-1}/$. Acestea sunt:

$$H_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$H_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \qquad 2.31.$$

$$H_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$$

Setul de funcții 2.3.1. este ortonormat. Cele trei legături formate în acest fel sunt echivalente. Normalizându-le se observă că fiecare dintre ele are 1/3 caracter „s" și 2/3 caracter „p". Aceste funcții se numesc funcții hibride și reprezintă hibridizarea sp^2 sau triagonală.

d) Un procedeu mai expeditiv pentru găsirea funcțiilor hibride se va prezenta în cele ce urmează. Funcțiile hibride se pot scrie în general astfel:

$$\varphi_i = a_i\varphi_1 + b_i\varphi_2 + c_i\varphi_3 + \ldots\ldots\ldots$$

Coeficienții a_1, b_1, c_1 ... se aleg de așa natura, astfel încât prin acțiunea operaților de simetrie asupra unor orbitale aparținând unui tip de hibridizare, acestea să se transforme în alte orbitale aparținând aceluiași tip de hibridizare. Este deci vorba de transformări hibride echivalente.

Să construim trei orbitale hibride în planul xy. Simetria orbitalelor corespunde grupului D_{3h} care conține operațiile: E, C_3, C_3^2, $3\sigma_v$ și $3C_2$. Să orientăm prima orbitală în direcția x. Se poate scrie forma sa generală:

$$H_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y$$

Rezultă imediat că $c_1 = 0$, deoarece orbitala p_y are o amplitudine nulă pe direcția x. Celelalte două orbitale, vor fi în al doilea și al treilea cadran și funcțiile proprii „p"$_x$, „p"$_y$ ca și „s" vor contribui la formarea lor. Aceasta se poate scrie astfel:

$$\psi_2 = a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y \quad \text{și} \quad \psi_3 = a_3 s - b_3 p_x - c_3 p_y$$

Semnele țin seama de lobii funcțiilor p_x și p_y care sunt negativi în cadranele respective. Printr-o rotație $2\pi/3$, orbitala hibridă ψ_2 trebuie să se transforme în ψ_1:

$$\hat{C}_3(a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y) = a_1 s + b_1 p_x + o p_y$$

Ținând seama de matricea de rotație /C_3/ se poate scrie:

$$\hat{C}_3 p_x = p_x \cos\theta - p_y \sin\theta = p_x \cos 120° - p_y \sin 120° = -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y$$

și

$$\hat{C}_3 p_y = p_x \sin\theta + p_y \cos\theta = p_x \sin 120° + p_y \cos 120° = \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y$$

Substituind în ecuația de mai sus se obține:

$$a_2 s + (\frac{1}{2} b_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} c_2) p_x + (\frac{\sqrt{3}}{2} b_2 - \frac{1}{2} c_2) p_y = a_1 s + b_1 p_x$$

Pentru ca această relație să fie verificată trebuie ca fiecare orbitală atomică din cei doi membri să aibă aceeași coeficienți. Deci:

$$a_1 = a_2, \quad c_2 = \sqrt{3} b_2 \quad \text{și} \quad b_1 = 2 b_2.$$

În continuare, se poate face o rotație asupra lui ψ_3 care se transformă în ψ_1 sau o reflexie asupra lui ψ_3, în raport cu planul xz care se transforma în ψ_2. Prin această operație se pot obține relații între coeficienții a_3, b_3, c_3 și coeficienții a_2, b_2, c_2. În acest ultim caz se poate scrie:

$$\hat{\sigma}_{xz}(a_3 s - b_3 p_x - c_3 p_y) = a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y$$

Operând în primul membru se obține:

$$a_3 s - b_3 p_x + c_3 p_y = a_2 s - b_2 p_x + c_2 p_y$$

de unde rezultă următoarele relații între coeficienți:

$$a_2 = a_3,$$

$$b_2 = b_3 \text{ și } c_2 = c_3.$$

Ținând seama de relațiile de normare și ortogonalitate, se poate scrie:

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{și} \quad a_2 a_3 + b_2 b_3 - c_2 c_3 = 0$$

Cele opt relații se pot rezolva ușor pentru a furniza coeficienții orbitatelor hibride de mai sus:

$$a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}},\ b_1 = \frac{2}{\sqrt{6}},\ b_2 = b_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \text{ și } c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

2.5.3. *Hibridizarea tetraedrică*

Să notăm cu A, B, C, D cele patru vârfuri ale unui tetraedru ca în fig. 2.9. Transformările de simetrie ale acestei baze se observă din matricile următoare, corespunzătoare operațiilor de simetrie ale grupului tetraedric T_d.

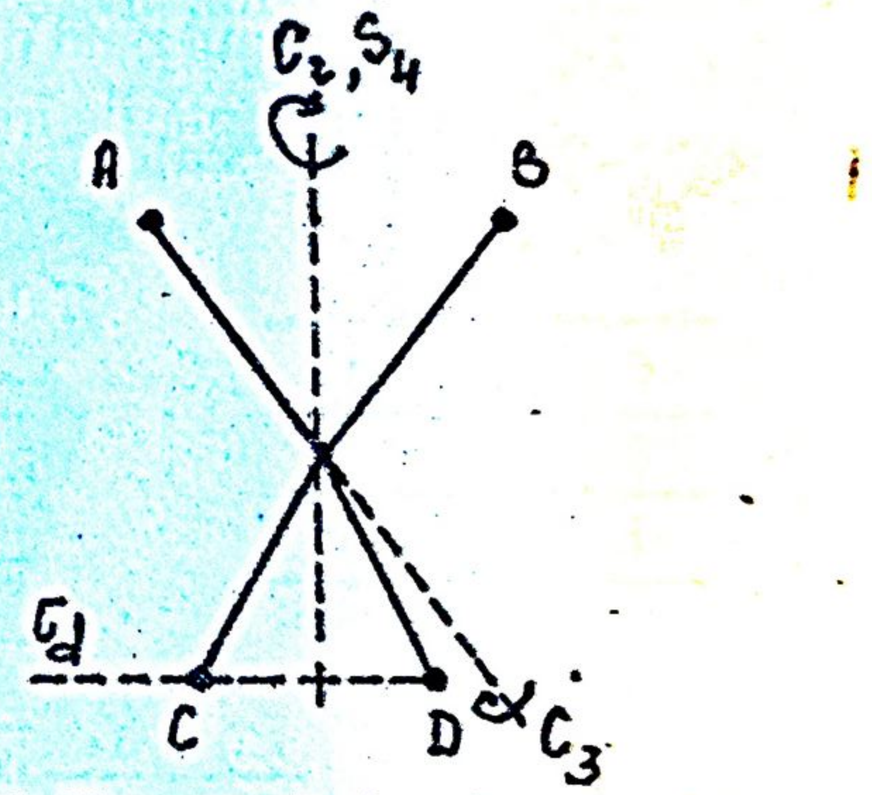


Fig. 2.9. Elemente de simetrie ale unui tetraedru

E

	EA	EB	EC	ED
A	1	0	0	0
B	0	1	0	0
C	0	0	1	0
D	0	0	0	1

C_3

0	0	0	1
0	1	0	0
0	0	1	0
1	0	0	0

C_2

0	1	0	0
1	0	0	0
0	0	0	1
0	0	1	0

σ_d

1	0	0	0
0	1	0	0
0	0	0	1
0	0	1	0

S_4

0	0	0	1
0	0	1	0
0	1	0	0
1	0	0	0

Matricile de transformare se înțeleg în felul următor. De exemplu: $C_3A = B$. Aceasta înseamnă că vârfurile A și B sunt legate printr-o muchie prin care trece axa de rotație C_3. Faptul că $\sigma_d A = A$ și $\sigma_d B = B$ înseamnă că cele două vârfuri sunt cuprinse în planul σ_d. Faptul că $C_3A = A$ înseamnă că axa C_3 se găsește în direcția lui A etc.

Ținând seama de matricile de transformare de mai sus se poate alcătui tabelul 2.10 de caractere.

- Sistemul de caractere a reprezentării reductibile Γ_{Td}.:

Tabelul 2.10

Tabelul de caractere al figurii 2.9.

Operații / Caractere	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Γ_{Td}	4	1	0	2	0

Pentru a reduce acest sistem de caractere al reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului tetraedric avem nevoie în primul rând de tabelul 2.11.

- Reprezentările ireductibile ale grupului (T_d):

Tabelul 2.11

Tabelul de caractere al grupului tetraedric

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

Utilizând formula de reducere (2.23) se obține relația:

$$\Gamma_{ter} = A_1 + T_2 \ (T_d)$$

Combinațiile liniare care se transformă după reprezentările ireductibile se formează pornind de la bază (A, B, C, D) după relațiile:

$$A' = \frac{1}{2}(A + B + C + D)$$

$$B' = \frac{1}{2}(A + B - C - D)$$

$$C' = \frac{1}{2}(A - B + C - D)$$

$$D' = \frac{1}{2}(A - B - C + D)$$

Este ușor de verificat că aceste combinații liniare se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ca reprezentările ireductibile A_1 și T_2 ale grupului teraedric.

Problema care se pune este aceea de a găsi funcții proprii atomice sau combinații liniare ale lor care să se comporte sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului tetraedric ca și reprezentările A_1 și T_2.

Toate funcțiile proprii „s" au o simetrie sferică și nu depind de unghiurile unui sistem de coordonate. În consecință ele rămân neschimbate sub acțiunea operațiilor de simetrie. Cu alte cuvinte se comportă ca reprezentarea ireductibilă A_1, total simetrică.

În continuare căutăm o bază de funcții proprii care să se comporte ca reprezentarea ireductibilă T_2. Pentru aceasta să examinăm comportarea funcțiilor proprii atomice p. Deoarece acestea se comportă așa cum am observat anterior ca și coordonatele carteziene x, y, z sub acțiunea operațiilor de simetrie, să scriem matricile de transformare ale coordonatelor carteziene sub acțiunea operațiilor de simetrie a grupului tetraedric.

E			
	Ex	Ey	Ez
x	1	0	0
y	0	1	0
z	0	0	1

C_3			
	0	0	1
	1	0	0
	0	1	0

C_2			
	-1	0	0
	0	-1	0
	0	0	1

σ_d			
	-1	0	0
	0	1	0
	0	0	1

S_4			
	0	-1	0
	1	0	0
	0	0	-1

Din matricile de transformare rezultă sistemul de caractere. Comparând acest sistem de caractere (Tabelul 2.12) cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului tetraedric se observă că $\Gamma(p)$ se identifică cu caracterele reprezentării T_2 ale grupului T_d.

Tabelul 2.12.

Sistemul de caractere al grupului de funcții p sub acțiunea operațiilor T_d

Operații	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
p	3	0	-1	1	-1

Urmează că funcțiile proprii s, p_x, p_y și p_z formează o bază redusă care se transformă ca și combinațiile liniare A', B', C', D'. Pentru obținerea funcțiilor proprii hibride dirijate către vârfurile tetraedrului ca în reprezentarea reductibilă (A, B, C, D) este necesar să aplicăm transformarea inversă a relațiilor (2.32). În acest mod se obțin relațiile:

$$
\begin{aligned}
H_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\
H_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\
H_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\
H_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)
\end{aligned}
\qquad 2.33.
$$

În consecință dintr-o funcție proprie „s" trei funcții proprii p (p_x, p_y, p_z) se pot obține patru combinații liniare (funcții proprii hibride) dirijate spre vârfurile unui tetraedru regulat. Această hibridizare se numește hibridizarea tetraedrică și se notează sp^3. Normând relațiile (2.33) se observă că fiecare funcție proprie hibridă are o pătrime caracter „s" și trei pătrimi caracter „p". Densitatea electronică maxim a celor patru funcții proprii hibride face unghiuri de 109°28′ între ele. Toate cele patru funcții hibride sunt echivalente între ele din punct de vedere energetic, edică legăturile respective au aceeași tărie.

Un exemplu de compus a cărui structură se explică pe baza unei hibridizări tetraedrice, este metanul.

Aplicații. Un procedeu general pentru găsirea coeficienților orbitalelor hibride formate din orbitalele 2s, $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ sau mai simplu, s, x, y, z se poate dezvolta în modul următor:

Se scriu cele patru orbitale hibride:

$$
\begin{aligned}
H_1 &= a_1 s + b_1 x + c_1 y + d_1 z, \\
H_2 &= a_2 s, + b_2 x + c_2 y + d_2 z, \\
H_3 &= a_3 s + b_3 x + c_3 y + d_3 z, \\
H_4 &= a_4 s + b_4 x + c_4 y + d_4 z.
\end{aligned}
$$

Condițiile de normare și ortogonalitate sunt:

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1, \qquad i = 1, 2, 3, 4$$

$$a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j = 0 \qquad (ij) = (1, 2), (1, 3)\ldots$$

Aceste condiții furnizează zece relații între coeficienți. Pentru determinarea coeficienților sunt necesare 16 relații. Se poate fixa orientarea uneia dintre orbitalele hibride pe o direcție a axelor carteziene. Mai rămân trei parametri arbitrari. Aceştia se fixează fie experimentând o orbitală hibridă prin parametrul a, de exemplu:

$$H = as + bx + cy + dz = as + \sqrt{1 - a^2} \cdot p$$

unde p este o orbitală 2p pură dirijată după parametri directori (b, c, d), fie ținând seama de unghiurile θ_{ij} pe care le fac orbitalele:

$$\cos\theta_{ij} = \frac{b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j}{\sqrt{b_i^2 + c_i^2 + d_i^2} \cdot \sqrt{b_j^2 + c_j^2 + d_j^2}}$$

fie ținând seama de geometria moleculei. Coeficienții „a" se aleg totdeauna pozitivi pentru ca direcțiile principale (b, c, d) să corespundă lobilor care au cea mai mare densitate electronică.

În hibridarea sp^3 cele patru orbitale au aceeași natură, deci:

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4$$

Pentru orbitala H_1 se alege arbitrar, fără a restrânge generalitatea, direcția cu parametrii directori (1 1 1) și H_2 în planul vertical care conține pe H_1 conform figurii 2.10.

Rezultă relațiile:

$$b_1 = c_1 = d_1 \text{ și } b_2 = c_2$$

A doua relație arată o contribuție egală a orbitalelor p_x și p_y la orbitala hibridă H_2. Deci H_2 se găsește pe bisectoarea unghiului xoy.

Suma coeficienților „a" fiind egală cu 1 și faptul că aceștia sunt egali între ei determină relațiile:

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2}$$

Relația de normare a orbitalei H_1 furnizează expresia:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1,$$

sau:

$$\frac{1}{4} + 3b_1^2 = 1$$

de unde:

$$b_1 = c_1 = d_1 = \pm\frac{1}{2}$$

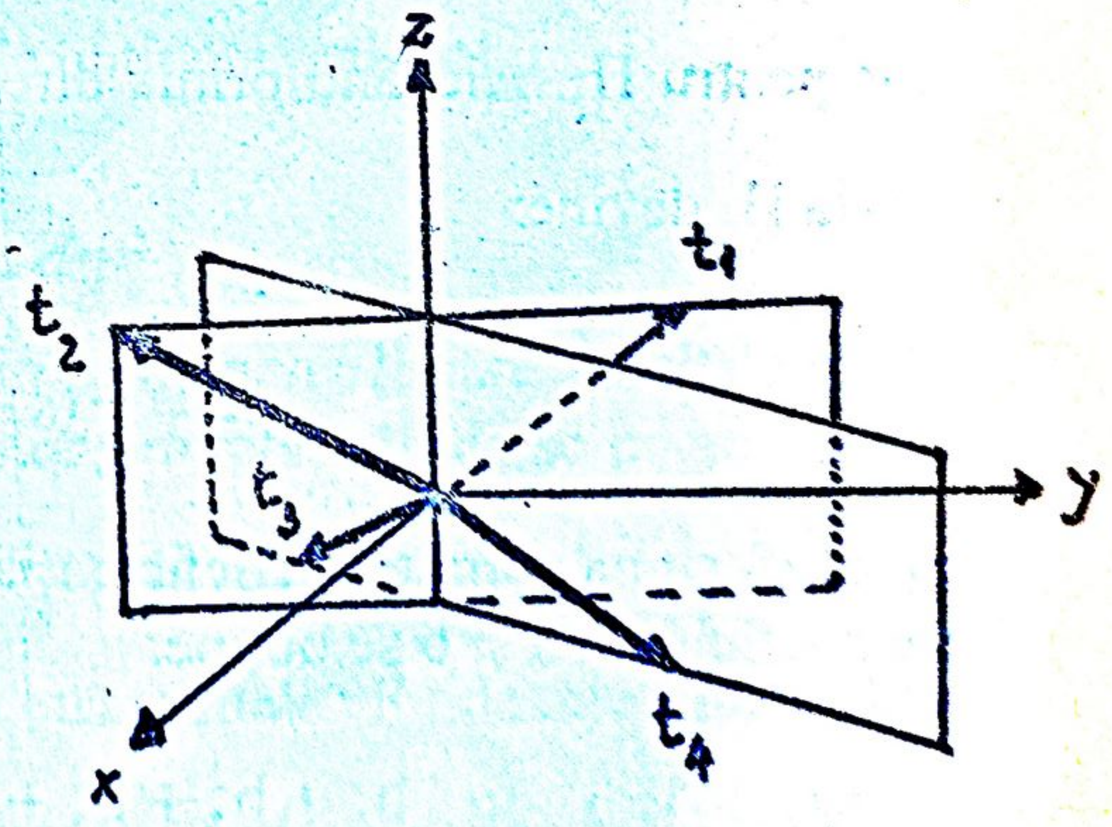


Fig. 2.10. Orbitalele hibride sp^3 (Direcțiile ... direcțiile orbitalelor hibride H)

Deoarece orbitala H_1 a fost aleasă pe direcția lui x, se obține:

$$b_1 = c_1 = d_1 = \frac{1}{2}$$

În consecință orbitala hibridă H_1 este:

$$H_1 = \frac{1}{2}(s + x + y + z)$$

Pentru orbitala H_2 se poate scrie pe baza celor de mai sus:

$$H_2 = \frac{1}{2}s + b_2(x + y) + d_2 z.$$

Deoarece H_2 este normată și ortogonala cu H_1 se poate scrie:

$$\frac{1}{4} + 2b_2^2 + d_2^2 = 1$$

$$\frac{1}{4} + \frac{1}{2}b_2 + \frac{1}{2}b_2 + \frac{1}{2}d_2 = 0$$

Eliminând pe b_2 se obține:

$$12d_2^2 + 4d_2 - 5 = 0$$

cu rădăcinile $d_2 = \frac{1}{2}$ și $d_2 = -\frac{5}{6}$. Cele două soluții indică o direcție în sus și una în jos pentru H_2. Alegând prima direcție cu $d_2 = \frac{1}{2}$ se obține $b_2 = -\frac{1}{2}$ și orbitala H_2 devine:

$$t_2 = \frac{1}{2}(s - x - y + z).$$

Scriind că suma pătratelor coeficienților b este unu și relația de ortogonalitate între coeficienții a și b se obține:

$$b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 = 1$$

$$a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 + a_4 b_4 = 0$$

Ținând seama de datele cunoscute se obține din aceste două ecuații $b_3 = \frac{1}{2}$ și $b_4 = -\frac{1}{2}$. Cu aceste date se scriu orbitalele hibride H_3 și H_4:

$$H_3 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}x + C_3 y + d_3 z,$$

$$H_4 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}x + c_4 y + d_4 z.$$

Pentru a calcula coeficienții c_3 și d_3 se scriu relațiile de ortogonalitate ale orbitalelor H_3 cu H_1 și H_2, obținându-se:

$$\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2}c_3 + \frac{1}{2}d_3 = 0$$

$$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2}c_3 + \frac{1}{2}d_3 = 0$$

de unde se obține $c_3 = d_3 = -\frac{1}{2}$. Cele două orbitale hibride sunt:

$$H_3 = \frac{1}{2}(s + x - y - z) \quad i$$

$$H_4 = \frac{1}{2}(s - x + y - z).$$

Aceste date reeditează rezultatele obținute mai înainte.

2.5.4. *Hibridizarea plan pătrată dsp^2*

Această hibridizare se obține prin combinarea liniară a orbitalelor atomice s, p și d. Posibilitatea formării acestor orbitale hibride se poate observa din figura 2.11, în care, din combinațiile liniare $\Psi_{3s} + \Psi_{3p_x} + \Psi_{3d_{x^2-y^2}}$ și $\Psi_{3s} - \Psi_{3p_x} + \Psi d_{x^2-y^2}$, se pot forma două orbitale hibride orientate pe direcțiile axei x. În mod asemănător din combinațiile liniare $\Psi_{3s} + \Psi_{3p_y} - \Psi_{3d_{x^2-y^2}}$ și Funcțiile fiind impare, toate operațiile de simetrie multiplicate cu inversiunea

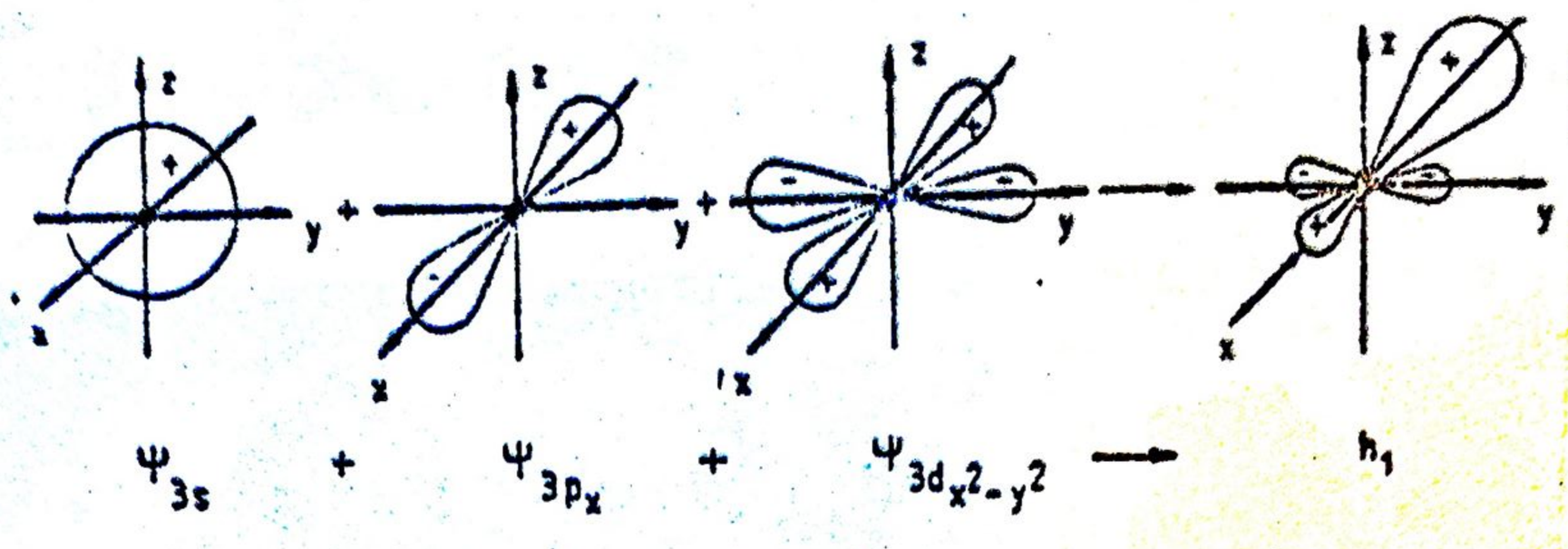


Fig. 2.11. Formarea orbitalelor hibride spd.

$\Psi_{3s} - \Psi_{3p_y} - \Psi_{3d_{x^2-y^2}}$ se pot forma două orbitale hibride în direcția axei y. Se obține în acest mod hibridizarea dsp^2 plan-pătrată. Folosind una din metodele expuse anterior, se determină coeficienții următorului set de orbitale hibride:

$$\Psi h_1 = \frac{1}{2}(s + \sqrt{2}p_x + d_{x^2-y^2})$$

$$\Psi h_2 = \frac{1}{2}(s + \sqrt{2}p_y - d_{x^2-y^2})$$

$$\Psi h_3 = \frac{1}{2}(s - \sqrt{2}p_z + d_{x^2-y^2})$$

$$\Psi h_4 = \frac{1}{2}(s - \sqrt{2}p_y - d_{x^2-y^2})$$

O simetrie plan-pătrată se întâlnește în combinațiile complexe ale Pt(II), Pd(II), Ir(II), Ni(II) cu număr de coordinație patru. În cazul acestor combinații complexe participă la hibrizare orbitalele (n-1)d, și np. Acest fapt este posibil deoarece diferențele dintre energiile și densitățile electronice ale orbitalelor atomice nu sunt prea mari.

2.5.5. *Hibridizarea bipiramidal-trigonală*

Trei dintre cele cinci orbitale hibride sunt coplanare. Ele sunt situate în planul x0y. La formarea acestor orbitale nu poate participa p_z. Deoarece orbitalele „s" și „d_{z^2}" sunt de revoluție în jurul axei z, coeficienții lor vor fi egali în cele trei orbitale hibride (h_3, h_4 și h_5). Se va putea scrie deci:

$$\Psi h_1 = as + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z + e_1 d_{z^2}$$
$$\Psi h_2 = as + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z + e_2 d_{x^3}$$
$$\Psi h_3 = a_1 s + b_3 p_x + c_3 p_y + f d_{z^2}$$
$$\Psi h_4 = a_1 s + b_4 p_x + c_4 p_y + f d_{z^2}$$
$$\Psi h_5 = a_1 s + b_5 p_x + c_5 p_y + f d_{z^2}; (\text{unde} \Psi_{hi} = h_i)$$

Grupurile de funcții h_1, h_2 și h_3, h_4, h_5 fiind reciproc de aceeași natură se pot scrie relațiile:

$$|e_1| = |e_2| \text{ și } b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = b_2^2 + c_2^2 + d_2^2 \text{ pentru } h_1 \text{ și } h_2$$
$$b_3^2 + c_3^2 = b_4^2 + c_4^2 = b_5^2 + c_5^2 \text{ pentru } h_3, h_4 \text{ și } h_5$$

Alegând axele x și y astfel ca $b_3 = 0$ și $c_3 > 0$, funcțiile h_4 și h_5 fiind ortogonale cu h_3, se deduce că $c_3 = c_5$, ceea ce conduce la $b_4^2 = b_5^2$. Deoarece b_4 nu poate fi egal cu b_5, orbitala h_4 nu va fi diferită de h_5 și trebuie ca $b_5 = -b_4$. Din cele de mai sus urmează:

$$h_3 = a_1 s + c_3 p_y + f d_{x^2}$$
$$h_4 = a_1 s + b_4 p_x + c_4 p_y + f d_{z^2}$$
$$h_5 = a_1 s - b_4 p_x + c_4 p_y + f d_{z^2}$$

Scriind că h_4 este normată și ortogonală cu h_5, se obține:

$$a_1^2 + b_4^2 + c_4^2 + f^2 = 1$$
$$a_1^2 - b_4^2 + c_4^2 + f^2 = 0$$

de unde rezultă că $b_3^2 = 1/2$, ceea ce antrenează $b_1^2 = b_2^2 = 0$. Să luăm $b_4 = 1/\sqrt{2}$. Pe de altă parte:

$$a_1^2 + c_3^2 + f^2 = 1$$

$$a_1^2 + c_4^2 + f^2 = 1 - b_4^2 = \frac{1}{2}$$

$$a_1^2 + c_3 c_4 + f^2 = 0$$

Din accste relații rezultă:

$$c_3^2 - c_4^2 = \frac{1}{2} \text{ și } c_3^2 - 1 = c_3 c_4$$

din care se deduc valorile $c_3 = \sqrt{2/3}$ și $c_4 = -1/\sqrt{6}$. Deoarece:

$$c_3^2 + 2c_4^2 = 1$$

se obține: $c_1^2 = c_2^2 = 0$.

Ținând seama că h_3, h_4 și h_5 sunt normate și având în vedere relațiile obținute până în prezent și faptul că:

$$a_1 = \sqrt{\frac{1 - 2a^2}{3}}$$

se obține $f^2 = \frac{2}{3}a^2$, ceea ce conduce la:

$$e_1^2 = e_2^2 = \frac{1 - a^2}{2}$$

Pe de altă parte h_1 și h_2 fiind superpozabile, trebuie ca $e_1 = e_2$, adică egale cu $\sqrt{(1 - 2a^2)/2}$. Deoarece $d_1^2 = d_2^2 = 1/2$, vom avea în mod necesar $d_1 = 1/\sqrt{2}$ și $d_2 = -1/\sqrt{2}$, pentru ca orbitalele h_1 și h_2 să fie distincte. Semnul lui f se va determina scriind că h_1 și h_3 de exemplu sunt ortogonale:

$$aa_1 + fe_1 = 0.$$

Deoarece a, a_1 și e_1 sunt pozitivi, trebuie ca f să fie negativ. În concluzie, se ajunge la următorul set de orbitale hibride sub forma de bipiramida trigonală. notate simbolic sp^3d:

$$\Psi h_1 = as + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \sqrt{\frac{1-2a^2}{2}} d_{z^2}$$

$$\Psi h_2 = as - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \sqrt{\frac{1-2a^2}{2}} d_{z^2}$$

$$\Psi h_3 = \sqrt{\frac{1-2a^2}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_y - a\sqrt{\frac{2}{3}} d_{z^2}$$

$$\Psi h_4 = \sqrt{\frac{1-2a^2}{3}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y - a\sqrt{\frac{2}{3}} d_{z^2}$$

$$\Psi h_5 = \sqrt{\frac{1-2a^2}{3}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y - a\sqrt{\frac{2}{3}} d_{z^2}$$

Se poate verifica faptul că h_3, h_4 și h_5 sunt identice și fac între ele unghiuri de 120° și că orbitalele h_1 și h_2 au o simetrie de revoluție în jurul axei z.

Fiind vorba de două grupuri de orbitale hibride, vom avea și două tipuri de legături prin aceste orbitale în care lungimea legăturilor este diferită și în consecință energiile de legătură sunt și ele diferite.

O orbitală hibridă h_2 se observă în fig. 2.12. Cele două orbitale polare h_4 și h_5 fac între ele un unghi de 180° și cu celelalte orbitale hibride unghiuri de 90°.

Deci cele cinci orbitale hibride nu sunt echivalente. Hibridizarea sp^3d este imperfectă. Aspectul celor cinci orbitale hibride, sub formă de bipiramidă trigonală, se observă în fig. 2.13.

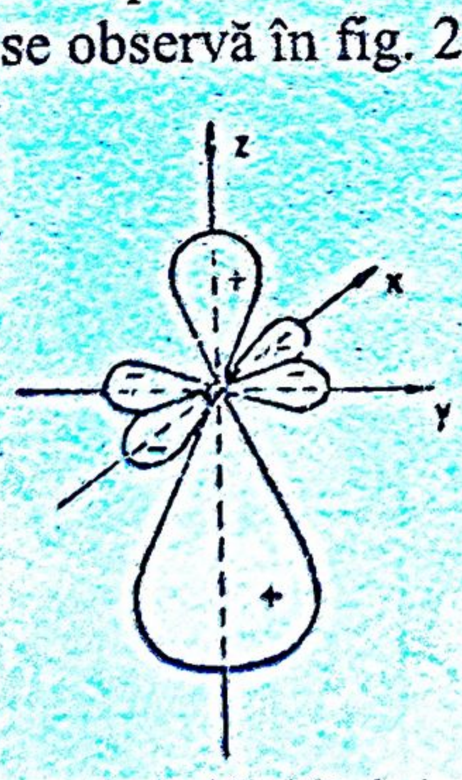


Fig. 2.12. Orbitala hibridă: $h_2(s - p_z + d_z)$

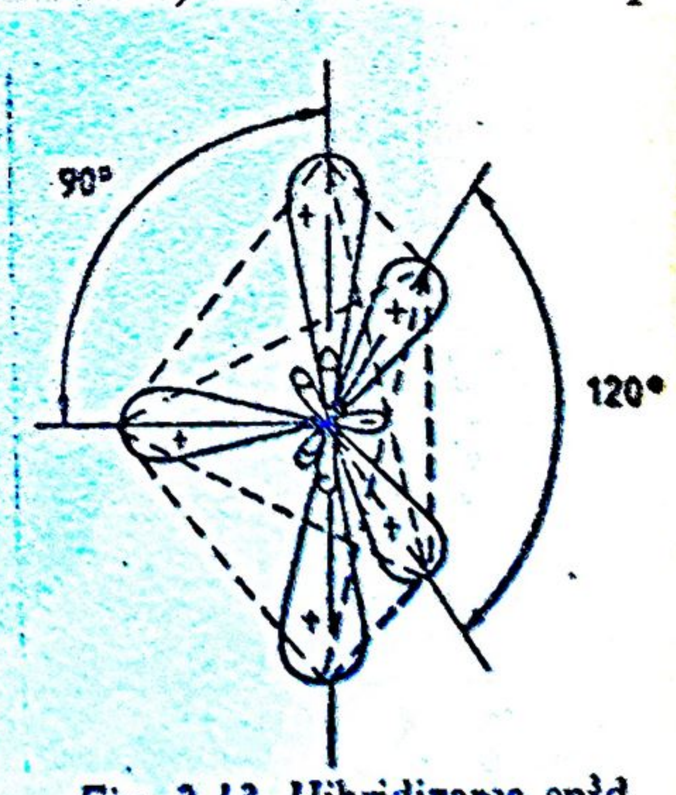


Fig. 2.13. Hibridizarea sp^3d

2.5.6. *Hibridizarea octaedrică*

Se cunosc o serie de molecule și ioni complexi ca SF_6, UF_6, PF^-_6, SiF^{2-}_6, AlF^{3-}_6, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ care posedă o structură octaedrică. Un octaedru se obține dintr-un cub ale cărui vârfuri se transformă în fețe (fig. 2.14). Tabelul de caractere care sintetizează transformările de simetrie ale unui grup de șase puncte plasate în vârful unui octaedru regulat se obține prin procedeele expuse anterior. Aceasta se observă în tabelul 2.13.

Tabelul 2.13.

Tabelul de caractere reductibile ale vârfurilor octaedrului

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2$	$6iC_4$
Γ_{oct}	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0

Recduerea sistemului de caractere al reprezentărilor reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile al grupului Oh cu ajutorul formulei (2.23.) furnizează relația:

$$\Gamma_{oct} = A_{1g} + E_g + T_{1u}\,(O_h)$$

Se pune problema de a căuta un set de funcții proprii atomice care să se transforme sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric ca și reprezentările ireductibile din relația de mai sus.

Deoarece funcțiile proprii „s" rămân invariabile sub acțiunea tuturor operațiilor de simetrie, înseamnă că se comportă în același mod ca reprezentarea total simetrică $A_{ig}(O_h)$.

Funcțiile „p" se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric în modul arătat de matricele de transformare alăturate:

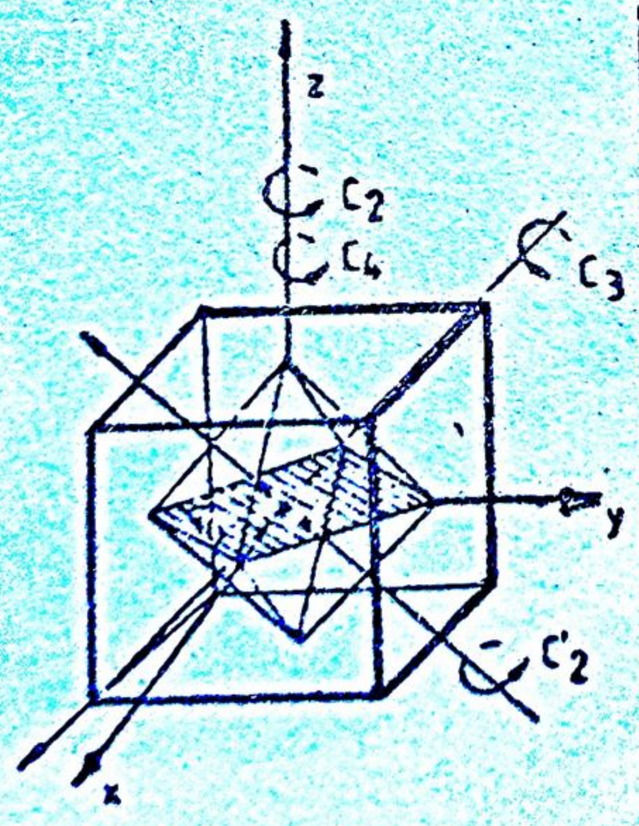


Fig. 2.14. Elementele de simetrie în cub și octaedru

E	Ep_x	Ep_y	Ep_z
p_x	1	0	0
p_y	0	1	0
p_z	0	0	1

C_2			
	-1	0	0
	0	-1	0
	0	0	1

C_3			
	0	0	1
	1	0	0
	0	1	0

C'_2			
	0	1	0
	1	0	0
	0	0	-1

C_4			
	0	-1	0
	1	0	0
	0	0	1

au caracterele din matricele anterioare multiplicate cu -1. În consecință rezultă sistemul de caractere al grupului de funcții proprii atomice în tabelul 2.14.

Tabelul 2.14.

Caracterele reprezentărilor reuctibile ale funcțiilor p sub acțiunea operațiilor grupului O_h

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2$	$6iC_4$
$\chi\Gamma_p$	3	0	-1	-1	1	-1	0	1	1	-1

Prin simpla confruntare a acestui sistem de caractere cu caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric O_h se observă că Γ_p se identifică cu reprezentarea ireductibilă $T_{1u}(O_h)$.

Funcțiile proprii d (5 funcții) constituie o reprezentare reductibilă deoarece dimensiunea maximă a reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric este șase. Această bază de reprezentare este constituită din funcțiile proprii reale:

$$d_1 = \sqrt{\frac{1}{12}}(2z^2 - x^2 - y^2),\ d_2 = \frac{1}{2}(x^2 - y^2),\ d_3 = xy,\ d_4 = xz,\ d_5 = yz$$

Matricele de transformare ale acestor funcții proprii sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric sunt date în continuare.

E	$\hat{E}d_1$	$\hat{E}d_2$	$\hat{E}d_3$	$\hat{E}d_4$	$\hat{E}d_5$
$\sqrt{\frac{1}{12}}(2z^2-x^2-y^2)$	1	0	0	0	0
$\frac{1}{2}(x^2-y^2)$	0	1	0	0	0
xy	0	0	1	0	0
xz	0	0	0	1	0
yz	0	0	0	0	1

C_3

$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0
$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
0	0	0	1	0
0	0	0	0	1
1	1	1	1	0

C_2

1	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	-1	0
0	0	0	0	-1

C'_2

1	0	0	0	0
0	-1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	0	-1
0	0	0	-1	0

C_4

1	0	0	0	0
0	-1	0	0	0
0	0	-1	0	0
0	0	0	0	-i
0	0	0	1	0

Tabelul 2.15.

Caracterele reprezentărilor reductibile ale funcțiilor „d" sub acțiunea operațiilor grupului O_h

S	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2$	$6iC_4$
$\chi\Gamma_4$	5	-1	1	1	-1	5	-1	1	1	-1

Sistemul de caractere al acestor reprezentări reductibile se constituie sub forma tabelului 2.15. Reducerea acestei bază după sistem,ul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric, cu ajutorul formulei (2.23) sau prin simpla confruntare, furnizează relația:

$$\Gamma_d = E_g + T_{2g}(O_h)$$

Indicele g arată că funcțiile d, fiind funcții pare (gerade), nu-și schimbă semnul sub acțiunea inversiunii. Relația de mai sus se observă imediat și din aspectul matricelor de transformare. Acestea arată că funcțiile d_1 și d_2 se transformă numai în cle însele și aparțin deci unei reprezentări ireductibile bidimensionale (E_g), pe când funcțiile d_3, d_4 și d_5 se transformă numai în ele însele și se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric, ca reprezentarea tridimensională $T_{2g}(O_h)$.

În concluzie, reprezentarea octaedrică Γ_{oct} poate fi indusă de o funcție proprie s, de trei funcții proprii p și de două funcții proprii d(d_{z^2} și $d_{z^2-y^2}$).

Tranformarea inversă acționează asupra bazei reduse sp^3d^2 și o transformare în funcțiile hibride, dirijate spre vârfurile octaedrului, fig. 2.15. Se obține, în acest caz, setul de funcții hibride:

$$h_1 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{z^2}$$

$$h_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_z + \sqrt{\frac{1}{3}}d_{z^2}$$

$$h_3 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

$$h_4 = \sqrt{\frac{1}{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_x + \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

$$h_5 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y + \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

$$h_6 = \sqrt{\frac{1}{6}}s - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y + \sqrt{\frac{1}{12}}d_{z^2} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$$

Prin urmare, se pot forma șase legături σ dirijate spre vârfurile unui octaedru regulat, combinând liniar o funcție proprie „s", trei funcții proprii „p" și două funcții proprii „d" (fig. 2.15). O asemenea hibridizare se numește hibridizare octaedrică și se notează simbolic sp^3d^2. Cele șase legături sunt echivalente. Hibridizarea expusă mai sus este simetrică.

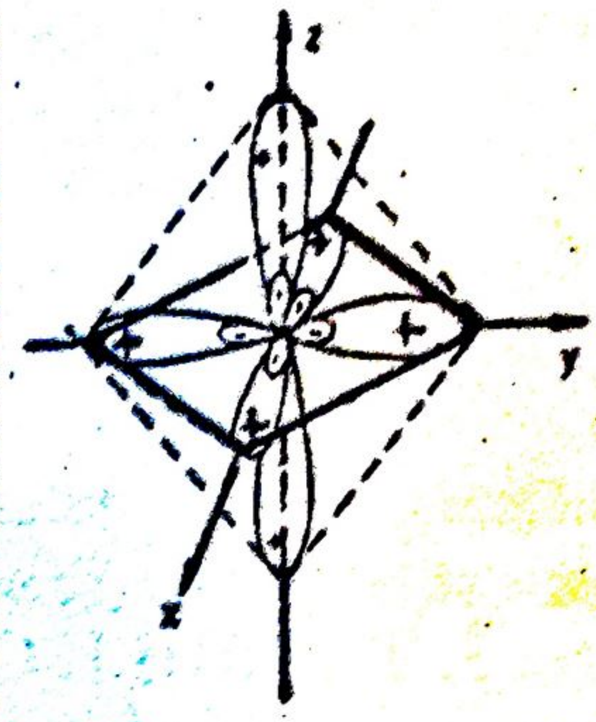


Fig. 2.15. Orbitalele hibride octaedrice sp^3d^2.

În cazul unui compus de tripul MX_4Y_2, cu patru legături identice într-un plan ecuatorial și două legături identice între ele diferite de primele și dirijate spre cele două vârfuri opuse corespunzătoare bipiramidelor pătrate, este vorba de o hibridizare octaedrică nesimetrică (deformare tetragonală).

3. TEORIILE CUANTICE ALE LEGĂTURII CHIMICE ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE

Teoria modernă a combinațiilor complexe este o teorie electronică cuantică. Este o teorie electronică, deoarece proprietățile fundamentale ale acestor combinații sunt determinate de structura lor electronică, este în același timp o teorie cuantică, datoriotă faptului că stările electronilor în sistemele atomice pot fi descrise corect numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Pentru tratarea corectă a legăturii chimice în combinațiile complexe și pentru explicarea proprietăților lor fundamentale, au fost folosite trei metode și anume:

- metoda legăturii de valență, MLV (a lui Pauling);
- teoria câmpului cristalin, TCC (a lui Bethe):
- teoria orbitalilor moleculari, TOM (a lui Mülliken).

Ipotezele, care stau la baza acestor metode de calcul, au caracter contradictoriu și anume în TCC combinația complexă este considerată ionica în timp ce în TOM și MLV combinația este considerată covalentă.

Cu toate acestea, cele trei metode care tratează aceeași problemă din puncte de vedere diferite, nu sunt complet opuse una alteia, dimpotrivă ele se completează într-o oarecare măsură, conducând adesea la rezultate asemănătoare, așa cum a arătat studiul comparativ al lui Van Vleck.

Această corespondență între rezultate a permis elaborarea unui model unitar pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinații complexe,denumit teoria câmpului ligaȁnzilor (TCL) care reprezintă de fapt o combinație a ideilor lui Bethe și Van Vleck cu acelea ale lui Mülliken. Datorită acestui fapt, TCL se dovedește instrumentul cel mai indicat pentru studiul combinațiilor complexe.

Deși cele trei teorii folosesc metodele fizice diferite ca bază de calcul a interacției metal-ligand, o caracteristică comună acestora, este faptul că toate folosesc, în mod riguros și explicit, proprietățile de simetrie ale sistemelor considerate.

3.1. *Teoria câmpului cristalin - TCC*

Bazele TCC se găsesc în lucrarea lui Bethe „Scindarea termenilor în cristale", publicată în 1929. În această lucrare, Bethe arată că stările care rezultă dintr-o configurație electronică dată, degenerate în ionul liber, se scindează în două sau mai multe stări neechivalente, când ionul este introdus într-o rețea cristalină ionică. Folosind metodele teoriei grupurilor, Bethe arată cum pot fi determinate stările care rezultă în aceste condiții, în funcție de simetria rețelei cristaline.

Aplicată la combinații complexe, teoria câmpului cristalin reprezintă o dezvoltare pe bază cuantică a concepțiilor electrostatice inițiale.

În limitele acestei teorii interacția ion metalic - ligand este tratată ca o problemă pur electrostatică în care liganzii sunt reprezentați ca sarcini punctiforme, Neglijarea completă a interacției covalente arată că într-o astfel de tratare rolul liganzilor se reduce la producerea unui câmp electric, câmp cristalin, al cărui efect este distrugerea simetriei sferice a ionului liber.

Caracterul cuantic al acestei teorii rezultă din faptul că, la baza descrierii combinațiilor complexe, stau legi din mecanica cuantică.

Teoria câmpului cristalin se bazează deci, pe un model de legătură pur electrostatică. Această teorie studiază mai ales combinațiile complexe ale metalelor tranziționale care conțin orbitale „d" sau „f" parțial ocupate. Se obține în cadrul acestei teorii o explicație excelentă a proprietăților optice și magnetice ale ionilor complexați în primul rând.

Rezultatul interacției între câmpul electrostatic al liganzilor și sistemul de-electroni d a unui ion complex se poate studia calitativ cu ajutorul teoriei grupurilor și cantitativ cu ajutorul mecanicii cuantice.

3.1.1. *Combinații complexe octaedrice ce conțin ionul metalic central cu un singur electron (d)*

Configurația electronică $(3d)^1$ apare în ionul Ti^{3+} care poate fi inclus într-un complex octaedric, de exemplu $[TiCl_6]^{3-}$.

Studiul cantitativ. Într-un model ionic simplificat acțiunea liganilor asupra sistemului electronic 3d al ionului central se poate reduce la acțiunea unui câmp electric de o anumită simetrie asupra ionului central. Această interacțiune se poate trata cu metoda perturbației dacă este slabă, ceea ce se presupune în cazul unor combinații ionice în care nu există suprapuneri ale paturilor electronice.

Ecuația lui Schrödinger, pentru un atom sau ion dintr-un complex se scrie:

$$H\psi = E\psi \qquad 3.1.$$

unde:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i)\vec{l}_i \times \vec{s}_i + \sum_{i,l} \frac{Z_l}{r_{il}} - \sum_{i,l} \frac{\mu_{l'}}{r_{il'}^2} \quad 3.2.$$

Însumările în raport cu i și j se extind la toți electronii ionului central și însumările în raport cu l și l' la toți liganzii. Cei doi termeni finali se referă la perturbația electrostatică exercitată de liganzii, care pot fi ioni și respectiv dipoli, asupra ionului central.

Problema de mai sus (3.1.) cu operatorul (3.2) nu este separabilă. Aceasta se poate face separabilă neglijând termenii $\frac{1}{r_{ij}}$ al căror efect se poate, în parte, descrie alegând un Z_{ef} în loc de Z. De asemenea, interacțiunea spin - orbită este neglijabilă.

În aproximație separabila operatorul (3.2.) devine:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Zef}{r_i} + \sum_{il} \frac{Z_l}{r_{il}} - \sum_{i,l} \frac{\mu_{l'}}{r_{il'}^2} \quad 3.3.$$

Pentru comoditate se rezolvă prima dată ecuația lui Schrödinger cu primii doi termeni din operatorul H. Ca urmare a acestui calcul electronii se clasifică în orbitali pseudo-hidrogenoizi de tipul $\psi_{nlm\,s}$ cu energii care depind de „n" și de „l" .

În al doilea rând se admite că asupra stărilor electronice obținute acționează perturbația datorită liganzilor. Cu alte cuvinte se face un calcul de perturbație asupra bazei de funcții proprii monoelectronice $\psi_{nlm\,s}$, folosind ca operator de perturbație ultimii doi termeni ai hamiltonianului de mai sus.

În cazul unui ion complex de tipul $(TiCl_6)^{3-}$ în care ionul central are configurația $(3d)^1$, și cu liganzi care pot fi considerați ca sarcini simple negative, de coordinație șase și structura octaedrică, ultimul dintrei cei doi termeni ai operatorului de perturbație este nul.

Calculul numeric al energiei cere rezolvarea următoarei ecuații seculare:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{bb}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{cc}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{dd}-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{ee}-E \end{vmatrix} = 0 \quad 3.4.$$

S-a constatat anterior (vezi teoria hibridizării sp^3d^2) că sub acțiunea operațiilor de simetric al grupului octaedric, Γ_{3d} se transformă în două subgrupe de funcții proprii care aparțin la reprezentările E_g și T_{2g}.

În conformitate cu teorema de necombinare, totdeauna sunt nule elementele de matrice între funcții proprii care aparțin la reprezentări ireductibile diferite și chiar acelea ce aparțin la aceiași reprezentare ireductibilă dacă funcțiile proprii diferă cel puțin prin caracterul unei operații de simetrie.

Pentru aceste motive elementele de matrice nediagonale sunt nule în determinantul secular de mai sus.

Numărul rădăcinilor problemei seculare este egal cu numărul reprezentărilor ireductibile, adică există două rădăcini ale ecuației seculare. În consecință trei rădăcini, sunt reale și egale și două rădăcini sunt reale și egale. Gradul de degenerare este egal cu gradul de degenerare al reprezentărilor ireductibile respective.

$$E_{(Eg)} = H_{dd} = H_{ee} \qquad E_{(T_{2g})} = H_{aa} = H_{bb} = H_{cc}$$

Prin definiție o integrală ca de exemplu:

$$H_{aa} = \int d\varepsilon_3 V_s d\varepsilon_3 d\delta = (a / V_s / a)$$

este o integrală cu funcții proprii reale $\psi(3d)$. Este însă mai convenabil să se exprime aceasta sub formă de funcții proprii ψ_{nlm} imaginare. Ținând seama de definițiile (funcțiilor „d") se poate scrie:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= (a|V_s|a) = (1/V_s/1) = (\psi_{321s}, V_s \psi_{321s}) \\ H_{bb} &= (b|V_s|b) = (1/V_s/1) \\ H_{cc} &= (c|V_s|c) = (2/V_s/2) - (2/V_s/-2) \\ H_{dd} &= (d|V_s|d) = (2/V_s/2) + (2V_s/-2) \\ H_{ss} &= (e|V_s|e) = (0/V_s/0) \end{aligned} \qquad 3.5.$$

Deoarece liganzii sunt sarcini negative, operatorul de perturbație V_s are expresia:

$$V_s = \sum_{l=1}^{6} \frac{1}{r_{i,l}} \qquad 3.6.$$

Distanța $r_{i,l}$ dintre centrul de greutate al unui ligand, care este un punct fix și electronul 3d care are mobil, nu este constantă, se exprimă printr-o dezvoltare în serie:

$$\frac{1}{r_{i,l}} = \sum_k \sum_m \frac{(K - |m|)!}{(K + |m|)!} \cdot \frac{r^K}{r^{(K+1)}} \cdot p_K^{|m|}(\cos\theta) p_K^{|m|}(\cos\theta_1) e^{im(\varphi - \varphi_1)}$$

Având in vedere această expresie, integrala de tipul $(2|V_s|2)$ se poate scrie:

$$(2|V_s|2) =$$

$$= \sum_l \sum_k \sum_m \int_0^\infty R_M^{(r)} \frac{r^K}{r^{(K+3)}} r^2 dr \int_0^\pi \left[p_2^2(\cos\theta_1)\right]^2 \cdot p_K^{/m/}(\cos\theta_1) \cdot \tag{3.7.}$$

$$\cdot p_K^{/m}(\cos\theta_1) \cdot \sin\theta_i d\theta_i) \int_0^{2\pi} e^{im(\varphi - \varphi)} \cdot d\varphi_i$$

În urma calculelor efectuate se constată că integrala în raport cu φ dă rezultatul zero sau unu, aceasta nu apare explicit. Integrala în raport cu θ_i dă un număr a cărui valoare depinde de θ_1 și de φ_1 care sunt constante și nu sunt variabile de integrare. Integrala în raport cu r se exprimă prin parametrii G(K), de obicei nu se calculează ci se determine semiempiric din date experimentale.

Ținând cont de cele de mai sus, integrarele care furnizează rădăcinile ecuației seculare, devin:

$$(2|V|2) = \sum_l \left[G(0) - \frac{1}{7} p_2^0(\cos\theta_1) G(2) + \frac{1}{21} p_4^0(\cos\theta_1) G(4)\right]$$

$$(1|V|1) = \sum_l \left[G(0) + \frac{1}{14} p_2^0(\cos\theta_1) G(2) - \frac{4}{21} p_4^0(\cos\theta_1) G(4)\right]$$

$$(0|V|0) = \sum_l \left[G(0) + \frac{1}{7} p_2^0(\cos\theta_1) G(2) + \frac{2}{7} p_4^0(\cos\theta_1) G(4)\right]$$

$$(2|V|-2) = \sum_l \left[e^{4i} \cdot \frac{5}{24} p_4^0(\cos\theta_1) G(4)\right] \tag{3.8.}$$

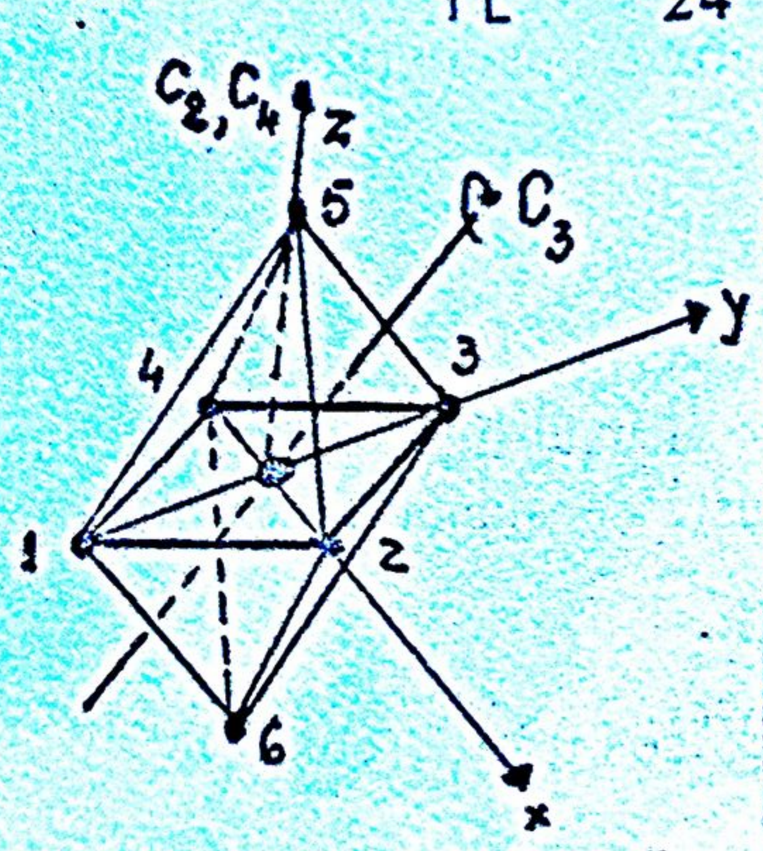


Fig. 3.1. Numerotarea liganzilor intr-un complex octaedric

În aceste expresii $p^{/m/}$ reprezintă numai partea unghiulară a polinoamelor lui Legendre.

În cazul unui complex octaedric în care liganzii sunt numerotați ca în figura 3.1. coordonatele acestora care trebuie introduse în expresiile (3.8) sunt următoarele:

Pentru liganzii 1 și 6, $r_1 = R$ și $\theta = 0$ sau π; $(\cos\theta_1 = 1)$.

Pentru liganzii 2, 3, 4 și 5 $r_1 = R, \theta_1 = 90^\circ, \varphi_1 = 0, \frac{\pi}{2}$, π și $3\frac{\pi}{2}$. În acest caz expresiile (3.8) devin:

$$(2|V|2) = 6G(0) + \frac{1}{6}G(4),$$

$$(1|V|1) = 6G(0) - \frac{2}{3}G(4), \qquad 3.9.$$

$$(0|V|0) = 6G(0) + G(4),$$

$$(2|V|-2) = \frac{5}{6}G(4),$$

Ținând seama de aceste expresii rădăcinile ecuației seculare devin:

$$E_{(T_{2g})} = H_{aa} = H_{bb} = H_{gg} = 6G(0) - \frac{2}{3}G(4),$$

$$E_{(g)} = H_{cc} = H_{ee} = 6G(0) + G(4)$$

Termenul G(0) este egal pentru toate stările. Pentru acest motiv se poate neglija. Aceasta se reduce la o deplasare a originii în scara energiei.

În consecință cele două subnivele în care se scindează nivelul 3d sunt separate între ele de o diferență de energie egală cu $\frac{5}{3}G(4)$ care se notează cu Δ (figura 3.2.).

Electronul $3d^1$ al ionului Ti^{3+} se găsește de obicei pe nivelul cel mai sărac în energie T_{2g}. Prin absorbție de energie el poate fi excitat pe nivelul E_g.

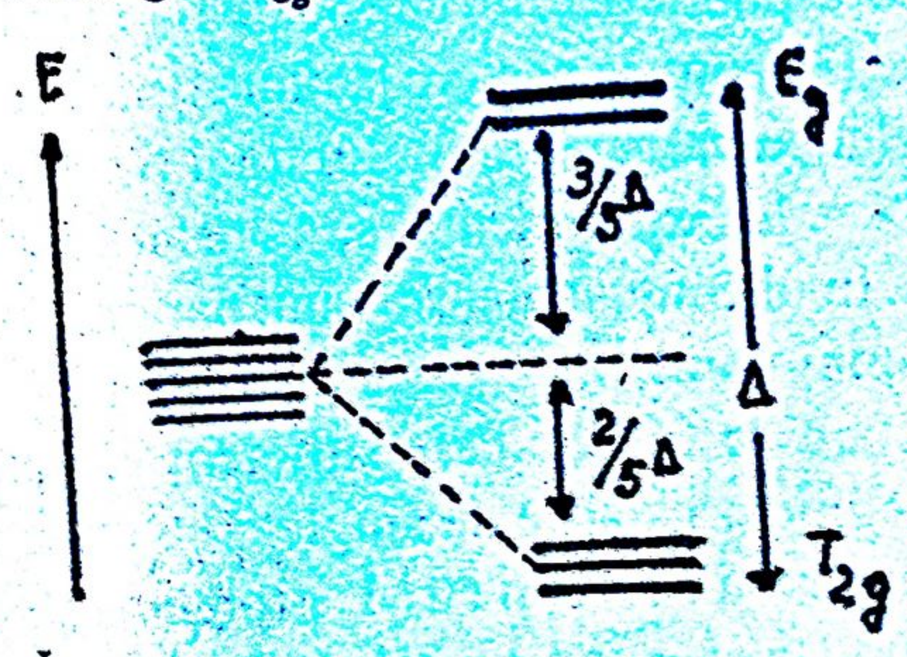


Fig. 3.2. Scindarea nivelului energetic (3d) în câmp de simetrie octaedrică.

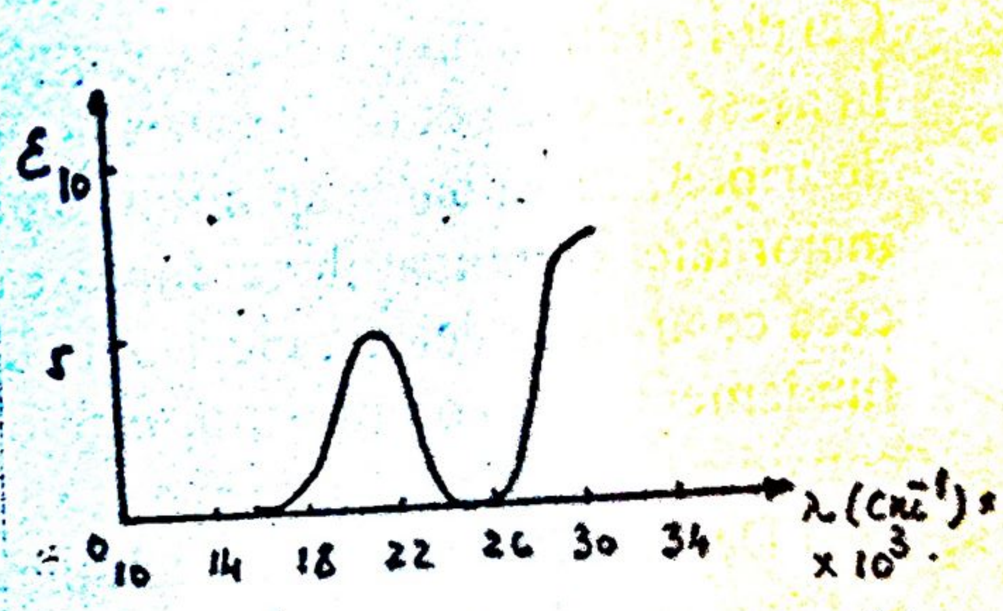


Fig. 3.3. Spectrul de absorbție al ionului $[Ti(H_2O_6]^{-3}$

Prin revenirea acestui electron pe nivelul T_{2g}, ionul complex emite o radiație. Complecșii titanului sunt de culoare violetă și au o bandă de absorbție cu un maxim la circa 500 mμ. Aceasta corespunde la o frecvență egală cu 18000 cm^{-1}, (fig. 3.3.).

Ținând seama de aceasta se poată scrie:

$$\Delta = \frac{5}{3}G(4) = 18.000, \text{ de unde } G(4) = 10.800 \text{ cm}^{-1}$$

3.1.2. *Combinații complexe octaedrice cu ion central care posedă configurația electronică $(3d)^2$*

Pentru ionii centrali cu configurații electronice ($3d^n$) - polielectronice (cu $n \neq 0, 1, 9, 10$) este necesar să se ia în considerare repulsia electronilor între ei, adică termenul $\sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$ din operatorul H al energiei totale. În acest caz există două procedee de calcul. Dacă se consideră mai întâi atomul separabil sub efectul câmpului liganzilor și în al doilea rând repulsia interelectronică a electronilor atomului central din complex, procedeul se numește „metoda câmpului puternic". În cazul în care se ia în considerare în primul rând repulsia interelectronică a atomului sau ionului liber și se tratează ulterior interacțiunea cu câmpul liganzilor procedul se numește „metoda câmpului slab". Să tratăm configurația $(3d)^2$ prin cele două procedee.

3.1.2.1. *Configurația $(3d)^2$ într-un complex octaedric în metoda câmpului puternic.*

O combinație complexă care să corespundă acestui caz poate fi $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Cei doi electroni în nivelele energetice (3d) pot da naștere la două tipuri de stări. În acest sens se pot obține stări de siglet cu valoarea spinului total S = 0 și stări de triplet, cu valoarea spinului total S = 1. Experimental se constată faptul că majoritatea combinațiilor complexe de tipul enunțat mai sus sunt paramagnetice, ceea ce arată că cei doi electroni au spini paraleli. Aceasta înseamnă că starea fundamentală a complexului este o stare de triplet. Este suficient să luăm în considerare starea fundamentală, se neglijează stările de singlet.

Deoarece hamiltonianul comută nu numai cu S ci și cu M_s, problema seculară se factorizează în trei părți care corespund la câte una din cele trei valori posibile ale M_s (+1, 0, -1). Se consideră mai jos numai cazul $M_s = +1$, energia celor trei

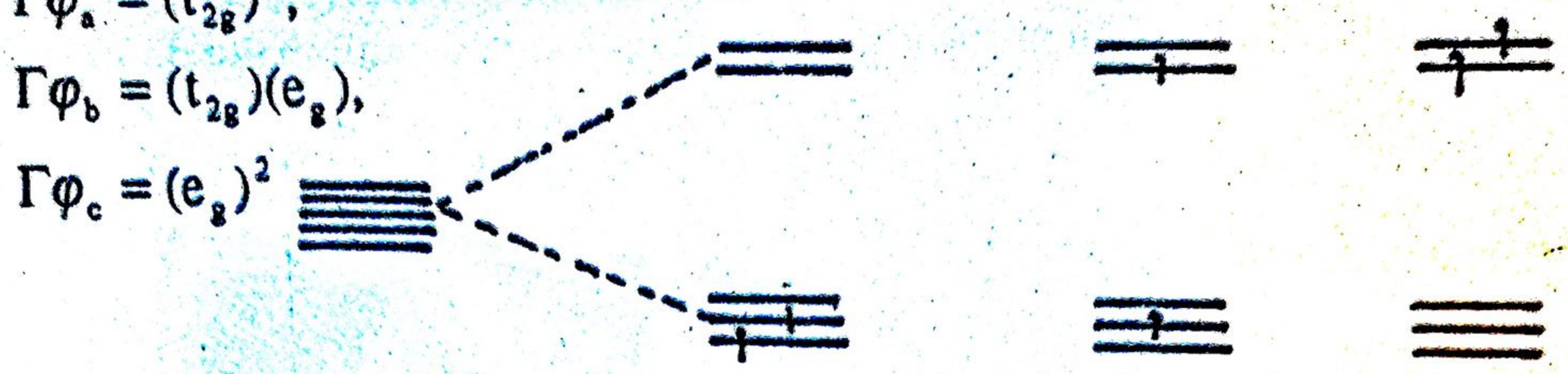


Fig. 3.4. Configuraţii de triplet

componente este egală, deoarece hamiltonianului nu acţionează asupra coordonatei de spin.

Cu cei doi electroni care ocupă nivelele energetice T_{2g} şi E_g se pot realiza trei configuraţii (fig. 3.4.).

Reprezentările ireductibile care corespund acestor configuraţii se obţin multiplicând reprezentările supă care urmează:

$$\Gamma\varphi_a = T_{2g} \cdot T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$\Gamma\varphi_b = E_g \cdot T_{2g} = T_{1g} + T_{2g} \qquad 3.10$$

$$\Gamma\varphi_c = E_g \cdot E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

Pentru exemplificare să luăm o reprezentare polielectronică, de exemplu $\Gamma\varphi_a$. Sistemul de caractere este dat de pătratul caracterelor reprezentării T_{2g} care se găsesc în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1.

	Caracterele bazei						
O_h	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C'_2$	$8C_3$	i	...
$\Gamma\varphi_a$	9	1	1	1	0	0	...

Reducerea acestor reprezentări reductibile după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric duce la rezultatele de mai sus. Astfel se arată că reprezentarea A_{1g} este cuprinsă în produsul $T_{2g} \cdot T_{2g}$ prin relaţia:

$$nA_{1g} = \frac{1}{48}(9+6+3+6+9+6+3+6) = \frac{48}{48} = 1$$

Nu toate reprezentările ireductibile care apar în relaţiile (3.10) pot fi realizate ca stări de triplet. Astfel configuraţia $(e_g)^2$ se poate realiza în patru feluri, deoarece există patru moduri de a combina două câte două funcţiile proprii e_g notate cu e şi c:

(e c), (c e), (e e) şi (c c)

Se vede însă că ultimile două expresii nu pot reprezenta decât stări de singlet în timp ce din primele două se poate forma o combinație de singlet,

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left[(e^{+}c^{-})-(e^{-}c^{+})\right]={}^{1}\Gamma(A_{1g})$$

și una de triplet:

$$(e^{+}c^{+});\ \sqrt{\frac{1}{2}}\left[(e^{+}c^{-})+(e^{-}c^{+})\right]\ \text{și}\ (e^{-}c^{-})$$

Aceste funcții produs corespund unui triplet ${}^{3}\Gamma(A_{2g})$. Dintre acestea interesează numai $(e^{+}c^{+})$ care corespunde la $M_s = +1$ pentru motivele expuse mai sus. Se zice în mod intuitiv că există un singur mod de a umple cei doi orbitali monoelectronici e_g cu doi electroni, dacă aceștia au spin egal.

Analog configurația $(t_{2g})^2$ dă o singură componentă ireductibilă ${}^{3}T_{1g}$, adică există trei moduri de a dispune doi electroni cu spin egal într-un grup de trei orbitale degenerate și aceste trei moduri formează împreună unica reprezentare ireductibilă. Cei doi termeni T_{1g} și T_{2g} care derivă din configurația $(t_{2g})^1\,(e_g)^1$ pot fi ambi stări de triplet.

Funcțiile proprii care rezultă și energiile respective sunt date în tabelul 3.2.

Pentru determinarea elementelor de matrice diagonale problema este aproape rezolvată. Un singur element de matrice nediagonal rămâne diferit de zero și anume cel între ${}^{3}T_{1g}[(t_{2g})^2]$ și ${}^{3}T_{1g}[t_{2g}\,.\,e_g]$.

Acesta are valoarea $(a^{+}b^{+}, \sum_{ij}\frac{1}{r_{ij}}c^{+}d^{+}) = -6B$.

Se observă că între stările ${}^{3}T_{1g}(t_{2g})^2$ și ${}^{3}T_{1g}[t_{2g}\,.\,e_g]$ apare o interacție de configurație. Valorile definitive ale energiei celor două nivele se obțin numai după rezolvarea ecuației seculare care descrie interacția de configurație între cele două stări.

$$\begin{array}{c|cc} & (a^{+}b^{+}) & (c^{+}d^{+}) \\ (a^{+}b^{+}) & -0{,}8\Delta + (A-5B) - E & -6B \\ (c^{+}d^{+}) & -6B & 0{,}2\Delta + (A+4B) - E \end{array} = 0$$

Dacă se ia $B = 700\ cm^{-1}$ ($861\ cm^{-1}$ în ionul liber) și $\Delta = 18\,000\ cm^{-1}$ se poate prevedea pentru configurația $(3d)^2$, în stare de triplet, următoarea succesiune de nivele energetice (fig. 3.5.).

Un alt mod de a reprezenta cele de mai sus se poate observa în schema din fig. 3.6. Pe baza acestei scheme se poate prevedea că spectrul în vizibil al complecșilor de tipul $[V(H_2O)_6]^{3+}$ conține trei benzi. În realitate se observă mai ușor două benzi ale acestor complecși și a treia mai greu.

Tabelul 3.2.

Funcții proprii și energiile configurației $(3d)^2$

Configurația de aproximație zero	$\varphi(\gamma_i)$	Componente ireductibile	Funcții proprii monodimensionale	Energia de aproximație zero	Elementele diagonale ale energiei de repulsie interelectronică
$(e_g)^2$	(e^+c^+)	$^3A_{2g}$	(e^+c^+)	1,2 Δ	A - 8B
$(t_{2g})^2$	(a^+b^+)	$^3T_{1g}$	(a^+b^+)	–0,8 Δ	A - 5B
	(a^+d^+)		(a^+d^+)	–0,8 Δ	A - 5B
	(b^+d^+)		(b^+d^+)	–0,8 Δ	A - 5B
$(t_{2g})(e_g)$	(a^+e^+)	$^3T_{2g}$		+0,2 Δ	A - 8B
	(a^+c^+)			+0,2 Δ	A - 8B
	(b^+e^+)		(b^+e^+)	+0,2 Δ	A - 8B
	(b^+c^+)	$^3T_{1g}$		+0,2 Δ	A + 4B
	(d^+e^+)			+0,2 Δ	A + 4B
	(d^+e^+)		d^+c^+	+0,2 Δ	A + 4B

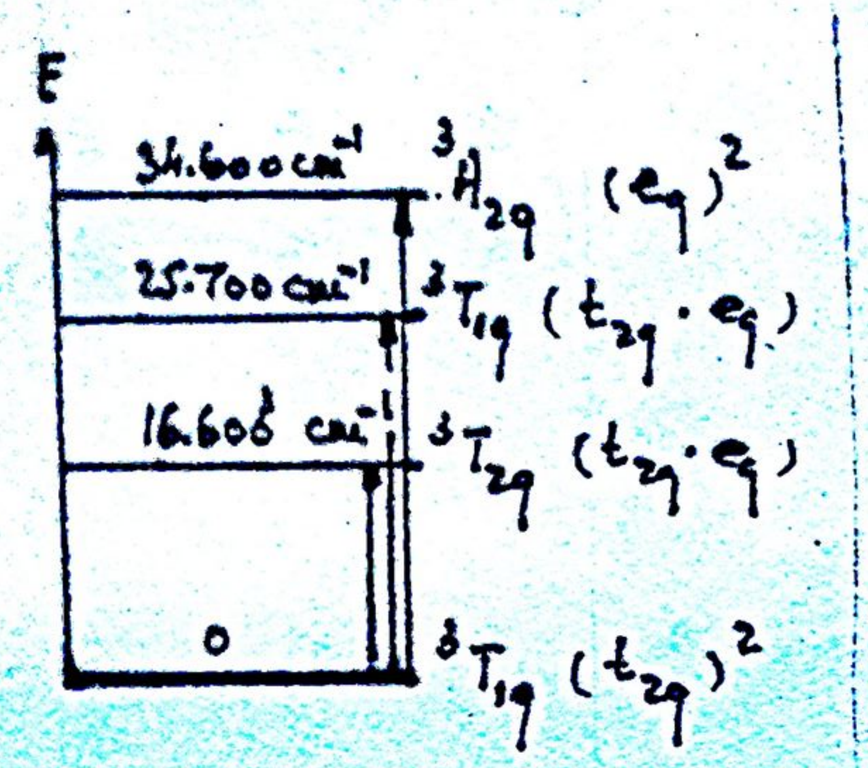


Fig. 3.5. Succesiunea componentelor de triplet ale configurației $(3d)^2$ în câmp octaedric.(M. câmp puternic)

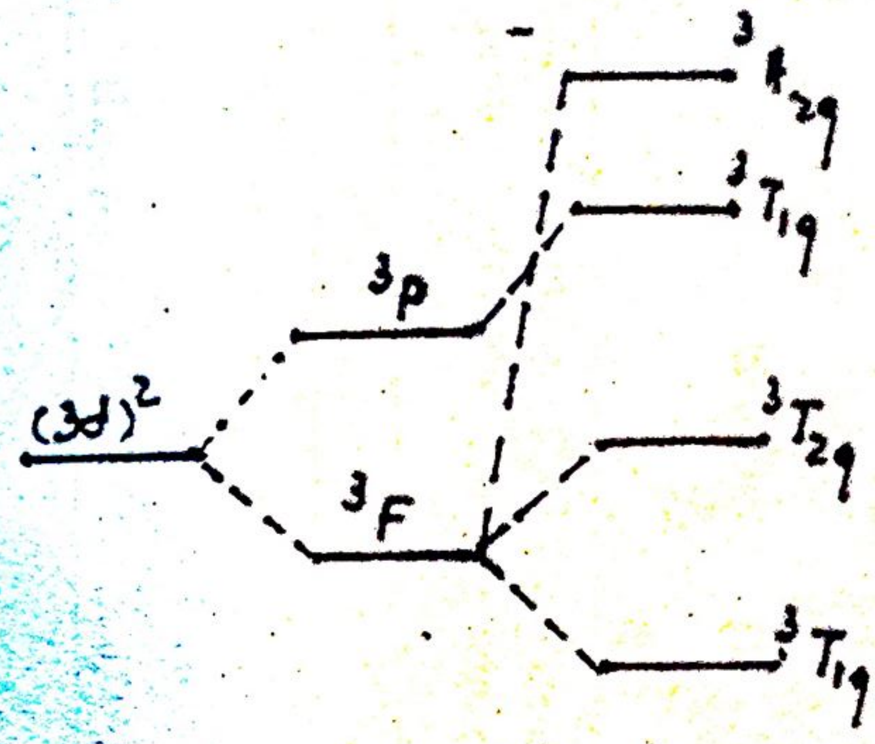


Fig. 3.6. Scindarea termenilor de triplet ai configurației $(3d)^2$ în câmp octaedric.(M. câmpului slab)

Benzile de absorbție ale principalelor combinații complexe hexacoordinate ale V(III) sunt date în tabelul 3.3.

Absorbția $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P)$ a ionului $[V(NCS)_6]^{3-}$ la 24000 cm^{-1} , cu o intensitate mare, $\varepsilon = 7200$ l cm^{-1}, este posibil o bandă de transfer de sarcină. Spectrul de absorbție al $[VCl_6]^{3-}$ octaedric în eutecticul LiCl/KCl la 400°C este dat în figura 3.7.

Pentru lămurirea unor date din tabelul 3.2 să calculăm câteva exemple:

Calculul energiei de aproximație zero. Energia de aproximativ zero se calculează după următorul procedeu aplicat la configurația $(t_{2g})^2$. Se ține seama de valorile energiei celor două subnivele T_{2g} și E_g:

$$E(T_{2g}) = 6G(0) - \frac{2}{3}G(4)$$

$$E(E_g) = 6G(0) + G(4)$$

Tabelul 3.3.

Spectrele de absorbție ale complecșilor octaedrici ai V(III)

Compus	$^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	$^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3p)	Δ	B	Bibliografie
$[V(H_2O)_6]^{3+}$ (alaun)	17800	25000	19000	614	1
$[VF_6]^{3-}$	14800	23000	16000	627	2
$[VCl_6]^{3-}$	11000	18020	12000	536	3
$[V(CN)_6]^{3-}$	22200	28600	23850	550	4
$[V(NCS)_6]^{3-}$	16700	24000			

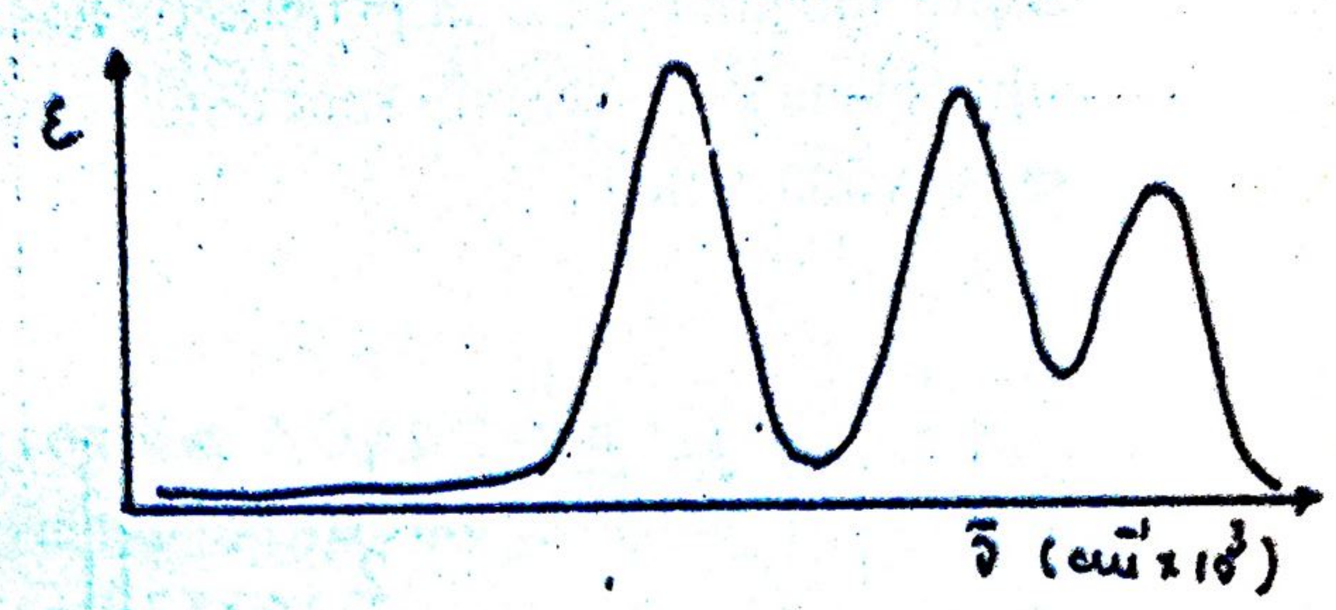


Fig. 3.7. Spectrul de absorbție al $(VCl_6)^{3-}$

Nu se ține seama de 6 G(0) care dispare când se face diferența între nivele. Deoarece am notat diferența între nivele t_g și t_{g2} cu Δ, rezultă că $G(4) = +0{,}6\ \Delta$, iar $-\frac{2}{3}G(4) = -0{,}4\ \Delta$. În acest caz energia de aproximație zero a configuirației $(t_{2g})^2$ este:

$$E(t_{2g})^2 = 2(-0{,}4)\ \Delta = -0{,}8\ \Delta$$

Coeficientul doi provine din faptul că există doi electroni în configurație.

Calculul energiei de repulsie interelectronică. Se ia în considerare funcția (a^+d^+). În conformitate cu datele Bibl. [5] se calculează valoarea unei integrale columbiene:

$$(a^+d^+, V\, a^+d^+) = A - 2B + C$$

și a unei integrale de schimb:

$$(a^+d^+, V\, d^+a^+) = -3B - C$$

Tabelul 3.4.

Valorile unor integrale columbiene și de schimb

Cuplaj (xy)	$C = \left(xy, \sum \frac{1}{r_{ij}} xy\right)$	$S = \left(xy, \sum \frac{1}{r_{ij}} yx\right)$
(aa), (bb), (cc), (dd), (ee)	A + AB + 3C	-
(ab), (ac), (ad), (bc), (bd)	A - 2B + C	3B + C
(ae), (be)	A + 2B + C	B + C
(ce), (de)	A - 4B + C	4B + C
(ed)	A + 4B + C	C

Suma valorilor acestor integrale, dată în parametrii Racah este A - 5 B. Valorile integralelor columbiene și de schimb sunt date în tabelul 3.4. Pentru energia $^3T_{1g}$ calculele se dezvoltă astfel:

$$\left(\left[\frac{\sqrt{3}}{2}(a^+e^+)+\frac{1}{2}(a^+c^+)\right],V\left[\frac{\sqrt{3}}{2}(a^+e^+)+\frac{1}{2}(a^+c^+)\right]\right)=$$

$$=\left[\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\sqrt{3}}{2}(a^+e^+,Va^+e^+)+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{1}{2}(a^+e^+,Va^+c^+)+\right.$$

$$\left.+\frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{1}{2}(a^+c^+,V^+a^+e^+)+\frac{1}{4}(a^+c^+,Va^+c^+)\right]-\left[\frac{3}{4}(a^+e^+,Ve^+a^+)+\right.$$

$$\left.+\frac{\sqrt{3}}{4}(a^+e^+,Vc^+a^+)+\frac{\sqrt{3}}{4}(a^+c^+,Ve^+a^+)+\frac{1}{4}(a^+c^+,Vc^+a^+)\right]=$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{4}(A+2B+C)+\frac{\sqrt{3}}{4}2B\sqrt{3}+\frac{\sqrt{3}}{4}2B\sqrt{3}+\frac{1}{4}(A-2B+C)-$$

$$-\frac{3}{4}(B+C)+\frac{\sqrt{3}}{4}B\sqrt{3}+\frac{\sqrt{3}}{4}B\sqrt{3}-\frac{1}{4}(3B+C)=A+4B$$

3.1.2.2. *Configurația ($3d^2$) într-un complex octaedric tratată prin metoda câmpului slab*

Calcul calitativ. Comportarea termenilor cuplajului Russell-Saunders într-un câmp de liganzi de o anumită simetrie se studiază admițând că un grup de funcții proprii polielectronice care corespund unui termen ^{2s+1}L, are aceleași proprietăți de simetrie ca și un grup de funcții monoelectronice ce aparțin la o valoare a numărului cuantic azimutal l, dacă $l = L$.

În acest sens, se calculează cu ajutorul formulei (2.23) schema de reducere a funcțiilor proprii atomice ψ_{nl} care sunt puteri de ordinul „l" ale coordonatelor carteziene. Rezultatul respectiv este același ca și calculul de reducere al funcțiilor proprii polielectronice ce posedă aceiași valoare a lui L.

Pentru un compus octaedric (O_h) scindarea termenilor L ai cuplajului Russell-Saunders este redată în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5.

Scindarea unor termeni spectrali în câmp octaedric

Termen	Componente
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Calculul cantitativ. Configurația $(3d)^2$ este constituită din punct de vedere al metodei câmpului slab din 45 de funcții proprii $\psi(SLM_sM_L)$ care aparțin termenilor ^3F, ^3P, ^1G, ^1D și ^1S.

Limitându-se discuția numai la termenii de triplet cu $S = 1$ și dintre componentele lor numai la cele pentru care au $M_s = +1$ se iau în considerare 10 funcții proprii $\psi(SLM_sL_L)$ din tabelul 3.6.

Tabelul 3.6.

Funcții proprii (SLM_sM_L) ale termenilor de triplet ai configurației $(3d)^2$

^3F:

$$(1313) = (2^+1^+)$$

$$(1312) = (2^+0^+)$$

$$(1311) = \sqrt{\frac{2}{5}}(1^+0^+) + \sqrt{\frac{3}{5}}(2^+ - 1^+)$$

$$(131\bar{1}) = \sqrt{\frac{4}{5}}(1^+ - 1^+) + \sqrt{\frac{1}{5}}(2^+ - 2^+)$$

$$(13\bar{1}1) = \sqrt{\frac{2}{5}}(0^+ - 1^+) + \sqrt{\frac{3}{5}}(1^+ - 2^+)$$

$$(13\bar{1}2) = (0^+ - 2^+)$$

$$(13\bar{1}3) = (-1^+ - 2^+)$$

$$(1303) = \sqrt{1/2}[(2^+1^-) + (2^-1^+)]$$

$$(1302) = \sqrt{1/2}[(2^+0^-) + (2^-0^+)]$$

$$(1301) = \sqrt{\frac{1}{5}}[(1^+0^-) + (1^-0^+)] + \sqrt{\frac{3}{10}}[(2^+ - 1^-) + (2^- - 1^+)]$$

$$(1300) = \sqrt{\frac{2}{5}}[(1^+ - 1^-) + (1^- - 1^+)] + \sqrt{\frac{1}{10}}[(2^+ - 2^-) + (2^- - 2^+)]$$

$$(130-1) = \sqrt{\frac{1}{5}}[(0^+ - 1^-) + (0^- - 1^+)] + \sqrt{\frac{3}{10}}[(1^+ - 2^-) + (1^- - 2^+)]$$

$$(130-2) = \sqrt{1/2}[(0^+ - 2^-) + (0^- - 2^+)]$$

$$(130-3) = \sqrt{1/2}[(-1^+ - 2^-) + (-1^- - 2^+)]$$

^3P:

$$(1111) = \sqrt{\frac{3}{5}}(1^+0^+) + \sqrt{\frac{2}{5}}(2^+ - 1^+).$$

$$(1110) = +\sqrt{\frac{4}{5}}(2^+ - 2^+) - \sqrt{\frac{1}{5}}(1^+ - 1^+)$$

$$(111-1) = +\sqrt{\frac{2}{5}}(1^+ - 2^+) - \sqrt{\frac{3}{5}}(0^+ - 1^+)$$

$$(1101) = -\sqrt{\frac{3}{10}}[(1^+0^-) + (1^-0^+)] + \sqrt{\frac{1}{5}}[(2^- - 1^+) + (2^+ - 1^-)]$$

$$(1100) = \sqrt{\frac{1}{10}}[(1^+ - 1^-) + (1^- - 1^+)] - \sqrt{\frac{2}{5}}[(2^+ - 2^-) + (2^- - 2^+)]$$

$$(1\text{-}10-1) = -\sqrt{\frac{3}{10}}[(0^+ - 1^-) + (0^- - 1^+)] + \sqrt{\frac{1}{5}}[(1^- - 2^+) + (1^+ - 2^-)]$$

Se observă în tabelul 3.7. combinațiile liniare între funcțiile proprii $\psi(SLM_sM_L)$ cu aceiași valoare a lui L care formează funcțiile proprii $\psi(\Gamma SM_s)$. Ultimile funcții induc baze reduse pentru reprezentările ireductibile ale grupului de studiat. Dacă s-ar fi folosit funcțiile proprii $\psi(SLM_sM_L)$ nu am fi obținut elemente de matrice nediagonale egale cu zero între funcții proprii ce aparțineau la reprezentări ireductibile diferite. Datele coloanei energiei de repulsie interelectronice (s, r, i) și ale coloanei $\Delta E(c, l)$ nu rezolvă complet problema obținerii energiilor componentelor care se scindează în termenii ^3F și ^3P în câmpul liganzilor de simetrie octaedrică.

Tabelul 3.7.

Funcțiile proprii $\psi(\Gamma SM_s)$ și energia componentelor de triplet ale configurației $(3d)^2$

Termen	Γ	$\Psi(\Gamma SM_s)$	e.r.i. $^3F = 0$	(2/V/2)	(1/V/1)	(0/V/0)	(2/V/-2)	ΔE(c.l.)
^3F	$^3A_{2g}$	$\varphi_1 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(1\,3\,1\,2) - (1\,3\,1\,-\,2)]$	0	1	0	1	1	+1,2Δ
^3F	$^3T_{2g}$	$\varphi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(1\,3\,1\,2) + (1\,3\,1\,-\,2)]$	0	1	0	1	-1	+0,2Δ
^3F	$^3T_{2g}$	$\varphi_3 = \sqrt{\frac{3}{16}}[(1\,3\,1\,3) + (1\,3\,1\,-\,3)] - \sqrt{\frac{5}{16}}[(1\,3\,1\,1) + (1\,3\,1\,-\,1)]$	0	3/4	1	1/4	3/4	+0,2Δ
^3F	$^3T_{2g}$	$\varphi_4 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}[(1\,3\,1\,3) - (1\,3\,1\,-\,3)] + \frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}[(1\,3\,1\,1) - (1\,3\,1\,-\,1)]$	0	3/4	1	-1/4	3/4	+0,2Δ
^3F	$^3T_{1g}$	$\varphi_5 = (1\,3\,1\,0)$	0	2/5	8/5	0	0	-0,6Δ
^3F	$^3T_{1g}$	$\varphi_6 = \sqrt{\frac{5}{16}}[(1\,3\,1\,3) + (1\,3\,1\,-\,3)] + \sqrt{\frac{3}{16}}[(1\,3\,1\,1) - (1\,3\,1\,-\,1)]$	0	17/20	1	3/20	-3/4	-0,6Δ
^3F	$^3T_{1g}$	$\varphi_7 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}[(1\,3\,1\,3) - (1\,3\,1\,-\,3)] - \frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}[(1\,3\,1\,1) - (1\,3\,1\,-\,1)]$	0	17/20	1	3/20	-3/4	-0,6Δ
^3P	$^3T_{1g}$	$\pi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(1\,1\,1\,1) + (1\,1\,1\,-\,1)]$	+ 15B	2/5	1	3/5	0	0
^3P	$^3T_{1g}$	$\pi_2 = (1\,1\,1\,0)$	+ 15B	8/5	2/5	0	0	0
^3P	$^3T_{1g}$	$\pi_3 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(1\,1\,1\,1) - (1\,1\,1\,-\,1)]$	+ 15B	2/5	1	3/5	0	0

Este necesar să se mai rezolve o problemă de interacție între termenii $T_{1g}(^3F)$ și $T_{1g}(^3P)$. Această problemă de interacție între termenii $T_{1g}(^3F)$ și $T_{1g}(^3P)$. caracterizați de funcțiile $\psi(SLM_sM_L)$, cere calculul unui singur element de matrice nediagonal:

$$\begin{array}{c|cc|} {}^3T_{1g}(^3F) & 0{,}6\Delta - E & 0{,}4\Delta \\ {}^3T_{1g}(^3P) & 0{,}4\Delta & (^3P - {}^3E) \end{array} = 0 \qquad 3.11.$$

Considerăm valoarea lui $\Delta = 18.000\ cm^{-1}$ și $B = 700\ cm^{-1}$. Se obțin valorile energiei pentru cele patru stari care rezultă din scindarea termenilor ^3F și ^3P, conținuți în tabelul 3.8. Cu excepția unei deplasări a scalei energiilor, aceste date reeditează pe cele obținute prin metoda câmpului puternic.

Tabelul 3.8.

Valorile energiei componentelor de triplet

Termen	Valoarea energiei, cm^{-1}
$^3A_{2g}(^3F)$	21.600
$^3T_{1g}(^3F)$	-13.050
$^3T_{2g}(^3F)$	3.600
$^3T_{1g}(^3P)$	12.700

Concluzii

Rezultatele obținute prin metoda câmpului slab sunt identice cu cele ale metodei câmpului puternic. Schema metodei câmpului slab este următoarea:

Atomul separabil tratat cu funcțiile ψ_{nlm}, atomul polielectronic tratat cu funcțiile polielectronice produs ψ_i, apoi tratarea repulsiei interelectronice cu ajutorul funcțiilor $\psi(SLM_sM_L)$ care furnizează termenii cuplajului Russell-Saunders și, în sfârșit, luarea în considerare a câmpului liganzilor (atom în complex) care se tratează cu funcțiile $\psi(\Gamma SM_s)$.

Metoda câmpului puternic se poate dezvolta după schema: atomul separabil tratat cu funcțiile ψ_{nl}, atomul separabil sub efectul câmpului liganzilor tratat cu funcțiile $\varphi(\gamma_i)$ și, în sfârșit, se ia în considerare repulsia interelectronice a electronilor din atomul în complex care se tratează cu funcțiile $\Gamma(\gamma_i)$.

Alegerea uneia dintre metode depinde de mărimea interacției de repulsie interelectronică în raport cu interacția datorită câmpului liganzilor. Perturbația care se consideră mai puternică se ia în considerare în primul rând. În capitolul de teorie a câmpului liganzilor se tratează numai intervenția câmpului liganzilor, deoarece celelalte interacțiuni care se referă la probleme de spectroscopie atomică se consideră cunoscute pe baza capitolelor studiate la cursul de chimie-fizică.

Configurația $(3d)^2$ este proprie pentru Ti(II), V(III), Cr(IV), Mo(IV), Mn(V) și Fe(VI). Interesant de remarcat este spectrul de absorbție al $(MoCl_6)^{2-}$. În spectrul

acestei substanțe se observă o bandă de absorbție la 22.200 cm^{-1} atribuită tranziției $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. A doua bandă de absorbție apare la 25.800 cm^{-1} și a fost atribuită tranziției $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P)$. Benzile de absorbție de la 28.400, 33.900, 36.700 și 41.300 cm^{-1} se consideră a fi benzile cu transfer de sarcină.

3.1.3. *Configurația $(3d)^3$ în câmpul liganzilor de simetrie octaedrică*

Metoda câmpului slab

Scopul calculului care se referă la repulsia interelectronică a unei configurații $(3d)^2$ este de a ne furniza termenii spectroscopici și energiile lor sau, cu alte cuvinte, termenii cuplajului Russell-Saunders.

În acest caz, din funcțiile proprii produs se formează combinații liniare care sunt funcții proprii nu numai pentru M, (M_L și M_S), ci și pentru momentele cantității de mișcare orbitale și de spin L și S, pentru valorile proprii $L(L+1)\hbar^2$ și $S(S+1)\hbar^2$, ale pătratelor modulelor lor.

Rezultă, astfel, termenii ^{2s+1}L în cuplaj perfect L, S care reprezintă energii diferite ce provin dintr-un nivel energetic, degenerat al configurației $(3d)^2$. Aceste energii se exprimă prin combinațiile liniare ale integralelor de schimb și coulumbiene sub forma unor parametri notați F_k sau G(K) după E. U. Condon și G. H. Shortley și prin A, B și C după Racsh. Pentru al doilea calcul de perturbație s-ar putea folosi ca baze de funcții proprii funcțiile $\psi(SLM_SM_L)$ și operatorul de perturbație $\sum \frac{1}{r_{il}}$ dezvoltat după formula cunoscută.

Este, însă, indicată o bază de funcții proprii care să inducă reprezentări ireductibile ale grupului de simetrie căruia aparține complexul examinat. Aceasta se obține transformând baza formată de funcțiile proprii $\psi(SLM_SM_L)$ în combinații liniare (transformare de afinitate) obținându-se funcțiile $\psi(\Gamma SM_S)$. Cu noua bază toate elementele de matrice nediagonale între funcții proprii ce aparțin la reprezentări diverse sunt nule, adică determinantul secular rezultă factorizat. Se obțin atâția minori câte reprezentări ireductibile compun reprezentarea totală indusă de baza completă de funcții proprii.

Reducerea reprezentării totale definește calitativ sistemul de termeni, adică numărul și tipul de subnivele energetice. Această reducere se poate face observând faptul că proprietățile de transformare a unei baze de funcții proprii polielectronice $\varphi(SLM_SM_L)$ sunt egale (afară de inversie) cu cele ale unei baze de funcții proprii monoelectronice cu aceeași valoare a lui „*l*".

Metoda câmpului slab aplicat ionului $(CrCl_6)^{3-}$

Funcțiile proprii produs pentru această configurație corespund posibilităților de combinare a funcțiilor proprii 3d, φ_{nlms} ; dintr-o astfel de posibilitate decurg

$\frac{10!}{3!7!} = 120$ funcții proprii. În general, pentru configurația $(3d)^n$ sunt posibile:

$\frac{10!}{n!(10-n)!}$ funcții proprii. Din combinațiile lor liniare rezultă funcțiile proprii $\psi(SLM_sM_L)$ pentru următorii termeni ai cuplajului Russell-Saunders:

$$^4F,\ ^4P,\ ^2G,\ ^2H,\ ^2F,\ ^2D,\ ^2P$$

Există, deci, un sistem de termeni de cuadruplet și unul de dublet practic independenți între ei. Pentru exemplificare se iau în considerare numai termenii de cuadruplet. Aceștia sunt cei mai importanți pentru un studiu spectroscopic. Se știe că termenul fundamental al tuturor ionilor complecși ai Cr^{3+} aparține acestei multiplicități.

Funcțiile proprii pentru stările de cuadruplet sunt date mai jos:

^4F

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}3\right) = (2^+1^+0^+)$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}2\right) = -(2^+1^+ - 1^+)$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}1\right) = \sqrt{\frac{3}{2}}(2^+0^+ - 1^+) - \sqrt{\frac{2}{5}}(2^+1^+ - 2^+)$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}0\right) = \sqrt{\frac{1}{5}}(2^+0^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{4}{5}}(1^+0^+ - 1^+)$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-1\right) = \sqrt{\frac{2}{5}}(2^+ - 1^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{3}{5}}(1^+0^+ - 2^+)$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-2\right) = (1^+ - 1^+ - 2^+),$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-3\right) = (0^+ - 1^+ - 2^+),$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}3\right)=\sqrt{\frac{1}{3}}[(2^-1^+0^+)+(2^+1^- -0^+)+(2^+1^+0^-)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}2\right)=-\sqrt{\frac{1}{3}}[(2^-1^+ -1^+)+(2^+1^- -1^+)+(2^+1^+ -1^-)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}1\right)=-\sqrt{\frac{1}{5}}[(2^-0^+ -1^+)+(2^+0^- -1^+)+(2^+0^+ -1^-)]-$$

$$-\sqrt{\frac{2}{15}}[(2^-1^+ -2^+)+(2^+1^- -2^+)+(2^+1^+ -2^-)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}0\right)=\sqrt{\frac{4}{15}}[(2^-0^+ -2^+)+(2^+0^+ -2^+)+(2^+0^- -2^-)]+$$

$$+\sqrt{\frac{1}{15}}[(1^+0^+ -1^+)+(1^+0^- -1^+)+(1^-0^+ -1^+)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}-1\right)=\sqrt{\frac{2}{15}}[(2^- -1^+ -2^+)+(2^+ -1^- -2^+)+(2^+ -1^+ -2^-)]+$$

$$+\sqrt{\frac{1}{5}}[(1^-0^+ -2^+)+(1^+0^- -2^+)+(1^+0^+ -2^-)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}-2\right)=\sqrt{\frac{1}{3}}[(1^- -1^+ -2^+)+(1^+ -1^- -2^+)+(1^+ -1^+ -2^-)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}3\frac{1}{2}-3\right)=\sqrt{\frac{1}{3}}[(0^+ -1^+ -2^-)+(0^+ -1^- -2^+)+(0^- -1^+ -2^+)].$$

^4P

$$\Psi\left(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}1\right)=-\sqrt{\frac{3}{5}}(2^+1^+ -2^+)+\sqrt{\frac{2}{5}}(2^+0^+ -1^+),$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}0\right)=-\sqrt{\frac{1}{5}}(2^+0^+ -2^+)-\sqrt{\frac{4}{5}}(1^+0^+ -1^+),$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}-1\right)=-\sqrt{\frac{2}{5}}(1^+0^+ -2^+)+\sqrt{\frac{3}{5}}(2^+ -1^+ -2^+),$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}1\frac{1}{2}1\right)=-\sqrt{\frac{1}{5}}[(2^+1^+-2^-)+(2^+1^--2^+)+(2^-1^+-2^+)]+$$

$$+\sqrt{\frac{2}{15}}[(2^+0^+-1^-)+(2^+0^--1^+)+(2^-0^+-1^+)],$$

$$\Psi\left(\frac{3}{2}1\frac{1}{2}-1\right)=-\sqrt{\frac{2}{15}}[(1^+0^+-2^-)+(1^+0^--2^+)+(1^-0^+-2^+)]+$$

$$+\sqrt{\frac{1}{5}}[(2^+-1^--2^+)+(2^-1^+-2^+)+(2^+1^+-2^-)].$$

La scrierea funcțiilor de mai sus, pentru simplificare, s-au neglijat simbolurile de normare și de antisimetrizare. De asemenea, s-au omis funcțiile - proprii cu $M_S=-\frac{1}{2}$ și $M_S=-\frac{3}{2}$. Deoarece energia termenilor cuplajului Russell-Saunders în prima aproximație și energia de interacție cu câmpul liganzilor sunt independente de valoarea lui M_S, ne putem limita la considerarea unei singure valori a lui M_S.

În consecință, se iau în considerare șapte funcții proprii ale lui ^4F și trei funcții proprii ale ^4P ce corespund la $M_s=-\frac{3}{2}$. Energia celor două stări datorită repulsiei interelectronice este:

$$E(^4F) = +3F_o - 15F_2 - 72F_4$$
$$E(^4P) = +3F_o - 147F_4$$

Distanța $^4P - {}^4F = 15F_2 - 75F_4 = 15$ B. Aceasta corespunde în practică la circa 14.000 cm^{-1}.

Interacția cu câmpul liganzilor. Calcul calitativ. Reproducerea reprezentărilor de dimensiune 10 a celor șapte funcții proprii F și a celor trei funcții proprii P se poate face cercetând modul în care se comportă baza formată din șapte orbitale atomice f și trei orbitale atomice p sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului O_h. În acest fel, avem avantajul ca proprietățile de transformare ale orbitalelor monoelectronice se pot găsi ușor exprimând aceste orbitale scrise în forma reală cu puterea a „*l*"-a a coordonatelor carteziene. Părțile radiale ale orbitalelor reale p sunt proporționale cu x, y, z și cele ale orbitalelor f sunt proporționale cu:

x^2, $x(x^2-y^2)$, $y(3x^2-y^2)$, $x(5z^2-1)$, $y(5z^2-1)$, $z(x^2-y^2)$ și xyz.

În general, caracterele reprezentărilor induse de o bază de funcții proprii aparținând la o valoare „l" a momentului orbital sunt date de următoarele formule generale:

$$\chi_E = 2l + 1, \qquad 3.12.$$

$$\chi_\varphi = \frac{\sin(l+\frac{1}{2})\varphi}{\sin\varphi\frac{1}{2}} = \sum_m (1+2\cos|m|\varphi) \qquad 3.13.$$

unde χ_φ reprezintă caracterul unei rotații de un unghi φ în jurul axei de rotație.

Pentru cele două baze de mai sus, se obține tabelul 3.9. Reducerea caracterelor reprezentărilor din tabelul 3.9., după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului O_h, furnizează următoarele relații:

$$\Gamma_{4F} = {}^4A_{2g} + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} \qquad 3.14$$
$$\Gamma_{4P} = {}^4T_{1g}$$

Tabelul 3.9.

Caracterele bazelor Γ_f și Γ_p în câmp octaedrice

	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C'_2$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2$	$8iC_3$
Γ_f	7	-1	-1	-1	1	7	-1	-1	-1	1
Γ_p	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0

Funcțiile proprii care se transformă după aceste reprezentări ireductibile se obțin din cele de mai sus, cu ajutorul următoarelor transformări liniare:

$${}^4P, T_{1g}, \pi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}\left[\Psi(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}1) + \Psi(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}-1)\right],$$

$$\pi_2 = \Psi(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}0),$$

$$\pi_3 = -i\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\Psi(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}1) - \Psi(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}-1)\right]$$

$${}^4F, A_{2g}, \varphi_1 = -i\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}2) - \Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-2)\right],$$

$$T_{1g}, \varphi_2 = \Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}0).$$

$$\varphi_3 = \sqrt{\frac{5}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}3)+\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-2)\right]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}1)+\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-1)\right],$$

$$\varphi_4 = -i\sqrt{\frac{5}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}3)-\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-3)\right]-$$

$$-\sqrt{\frac{3}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}1)-\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-1)\right],$$

$$T_{2g}, \varphi_5 = \sqrt{\frac{1}{2}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}2)+\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-2)\right],$$

$$\varphi_6 = \sqrt{\frac{3}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}3)+\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-3)\right]-$$

$$-\sqrt{\frac{5}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}1)+\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-1)\right]$$

$$\varphi_7 = -i\sqrt{\frac{3}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}3)-\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-3)\right]+$$

$$+\sqrt{\frac{5}{16}}\left[\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}1)-\Psi(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}-1)\right].$$

Calculul elementelor de matrice duce la rezultatele cuprinse în tabelul 3.10.

Determinantul secular rezultă factorizat deoarece se utilizează o bază redusă. Elementele de matrice între funcţii proprii ce aparţin la reprezentări diferite şi elementele nediagonale ce aparţin la funcţii proprii diferite ale aceleiaşi reprezentări sunt egale cu zero. Unele din elementele nediagonale diferite de zero, sunt cele ce aparţin la două reprezentări de acelaşi tip, de exemplu, $T_{1g}(^4F)$ şi $T_{1g}(^4P)$ care au caractere egale pentru toate operaţiile de simetrie.

Tabelul 3.10.

Elemente de matrice diagonale

	(2/V/2)	(1/V/1)	(0/V/0)	(2/V/-2)
$(\varphi_1/V/\varphi_1)$	1	2	0	-1
$(\varphi_2/V/\varphi_2)$	8/5	2/5	1	0
$(\varphi_3/V/\varphi_3)$	23/20	1	17/20	3/4
$(\varphi_4/V/\varphi_4)$	23/20	1	17/20	3/4
$(\varphi_5/V/\varphi_5)$	5/4	1	3/4	-3/4
$(\varphi_6/V/\varphi_6)$	5/4	1	3/4	-3/4
$(\varphi_7/V/\varphi_7)$	1	2	0	+1
$(\pi_1/V/\pi_1)$	8/5	1	2/5	0
$(\pi_2/V/\pi_2)$	2/5	8/5	1	0
$(\pi_3/V/\pi_3)$	8/5	1	2/5	0
$(\pi_4/V/\pi_1)$	+4/5	-4/5	0	0

Această condiție este verificată, de exemplu, între π_1 și φ_4; π_2 și φ_2; π_3 și φ_3.

Prin urmare, energia stărilor $^4A_{2g}$ și $^4T_{2g}$ se obține deja din elementele de matrice diagonale, în timp ce pentru a obține energia $^4T_{1g}$ este necesar să se rezolve ecuația seculară:

O_h	$T_{1g}(^4F)$	$T_{1g}(^4P)$
$T_{1g}(^4F)$	$\Delta E(\varphi_4)$-E	$(\pi_1/V/\varphi_4)$
$T_{1g}(^4P)$	$(\pi_1/V/\varphi_4)$	$\Delta E(\pi_1) + (^4P - ^4F)$-E

$= 0$

unde $\Delta E(\varphi_4)$ și $\Delta E(\pi_1)$ reprezintă elementele de matrice diagonale pentru cele două reprezentări. Această problemă se numește în teoria câmpului liganzilor interacție de configurație.

În concluzie, cele două stări de cuadruplet ^4F și ^4P prezente în ionul Cr^{3+} liber se scindează într-un complex octaedric în patru subnivele:

$$^4A_{2g} = E_1$$

$$^4T_{2g} = E_2$$

$$E(^4T_g)_{3,4} = \frac{\Delta E(\varphi_4) + \Delta E(\pi_1) + (^4P - ^4F)}{2} \pm$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{\Delta E(\varphi_4) + \Delta E(\pi_1) + (^4P - ^4F)}{2}\right]^2 + (\pi_1 / V / \varphi_4)^2}$$

3.1.4. *Configurația (3d)⁴ în câmp de simetrie octaedrică*

Comportarea ionilor cu configurația $(3d)^4$ în câmp de simetrie octaedrică se poate schița în modul următor. În schema câmpului slab, prima perturbație care se ia în considerare în ionul liber este repulsia interelectronică de natură electrostatică. În cuplaj Russell-Saunders perfect rezultă sistemul de termeni: ^5D, ^3H, ^3G, 2^3F, ^3D, 2^3P, ^1I, 2^1G, 2^1D, 2^1S. Admițând o separare mare între termenul fundamental ^5D și sistemul de termeni de triplet, se pot neglija în prima aproximație termenii de triplet. Această aproximare se poate admite mai ales ținând seama de scopul urmărit în lucrare, care constă în explicarea proprietăților optice ale acestor complecși și a proprietăților magnetice.

Separarea între termenul fundamental ^5D și termenii de triplet este dată de relațiile: (care conțin repulsiile interelectronice).

$$^5D = -21\,F_2 - 189\,F_4,$$

$$^3H - {}^5D = 4F_2 + 120\,F_4,$$

$$^3G - {}^5D = 9F_2 + 95\,F_4,$$

$$^3F_m - {}^5D = 16\,F_2 + \frac{225}{2}F_4,$$

$$^3D - {}^5D = 16\,F_2 + 60\,F_4,$$

$$^3Pm - {}^5D = 16\,F_2\,\frac{225}{2}F_4$$

Considerând acțiunea câmpului liganzilor, energia stării fundamentale se poate calcula cu ajutorul funcțiilor $\psi(SLM_sM_L)$. Primele zece funcții ale ^5D sunt date mai jos:

$$\psi(SLM_sM_L) = (2222) = (2^+1^+0^+ -1^+),$$

$$(2221) = (2^+1^+0^+ -2^+)$$

$$(2220) = (2^+1^+ -1^+ -2^+),$$

$$(222 - 1) = (2^+0^+ -1^+ -2^+),$$

$$(222 - 2) = (1^+0^+ -1^+ -2^+),$$

$$(2212) = \frac{1}{2}[(2^-1^+0^+-1^+) + (2^+1^-0^+ -1^+) + (2^+1^+0^- -1^+) + (2^+1^+0^+ -1^-)],$$

$$(2211) = \frac{1}{2}[(2^-2^+0^+-2^+) + (2^+1^-0^+ -2^+) + (2^+1^+0^- -2^+) + (2^+1^+0^+ -2^-)],$$

$$(2210) = \frac{1}{2}[(2^-1^+-1^+-2^+) + (2^+1^--1^+ -2^+) + (2^+1^+-1^- -2^+) + (2^+1^+-1^+ -2^-)],$$

$$(221\text{-}1) = \frac{1}{2}[(2^{-}0^{+}\text{-}1^{+}\text{-}2^{+}) + (2^{+}0^{-}\text{-}1^{+}\text{-}2^{+}) + (2^{+}1^{+}\text{-}1^{-}\text{-}2^{+}) + (2^{+}0^{+}\text{-}1^{+}\text{-}2^{-})],$$

$$(221\text{-}2) = \frac{1}{2}[(1^{-}0^{+}\text{-}1^{+}\text{-}2^{+}) + (1^{+}0^{-}\text{-}1^{+}\text{-}2^{+}) + (1^{+}0^{+}\text{-}1^{-}\text{-}2^{+}) + (1^{+}0^{+}\text{-}1^{+}\text{-}2^{-})].$$

Teoria grupurilor prevede că termenul ^5D se scindează într-un grup de simetrie octaedrică în două componente: ^5E_g și $^5T_{2g}$. Aceasta înseamnă că teoria câmpului liganzilor prevede pentru acești complecși o singură tranziție.

Corelarea funcțiilor proprii $\psi(SLM_sM_L)$ cu reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie este dată de relațiile din tabelul 3.11.

Tabelul 3.11.

Funcții proprii $\psi(TSM_S)$ ale unor reprezentări ireductibile aparținând termenului ^5D

Termen	Reprezentare ireductibilă	Funcția proprie
^5D	^5E_g	$\Psi_1 = (S2M_s0) = (2220) = \Psi_1(2^+1^+ - 1^+ - 2^+)$ $\Psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s2) + (S2M_s - 2)]$
	$^5T_{2g}$	$\Psi_3 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s2) - (S2M_s - 2)]$ $\Psi_4 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s1) - (S2M_s - 1)]$ $\Psi_5 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s1) + (S2M_s - 1)].$

Cu ajutorul acestor funcții se calculează, ca în cazurile precedente, energia celor două subnivele $E(^5E_g) = -\frac{3}{5}\Delta$ și $E(^5T_{2g}) = \frac{2}{5}\Delta$. Aceste date permit ilustrarea, în fig. 3.8 a scindării termenului fundamental ^5D al configurației $(3d)^4$ într-un câmp de simetrie octaedric. Metoda câmpului puternic duce la rezultate asemănătoare.

Spectrul de absorbție al ionului complex $(MnF_6)^{-3}$ este prezentat în lucrarea [6]. S-a găsit o singură bandă, la 21 700 cm^{-1}, care a fost atribuită tranziției $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$.

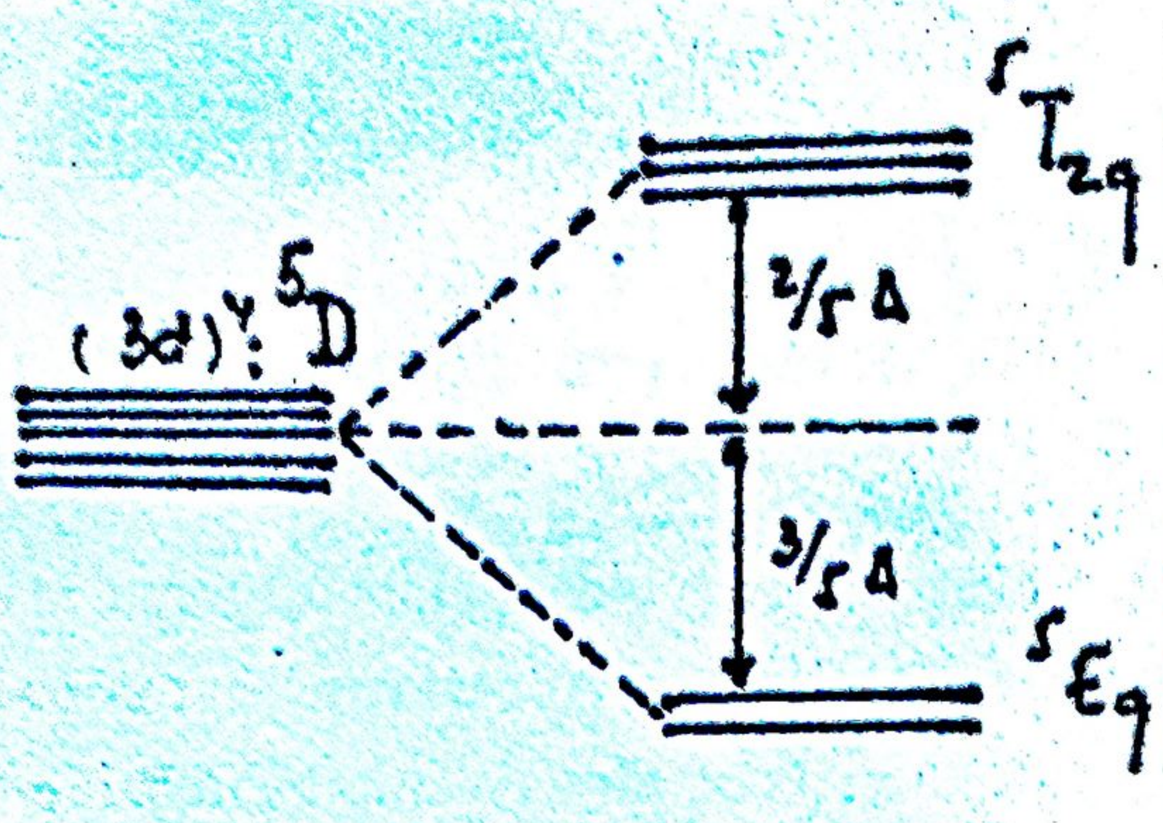


Fig. 3.8. Scindarea termenului ^5D al configurației $(3d)^4$ în câmp octaedric.

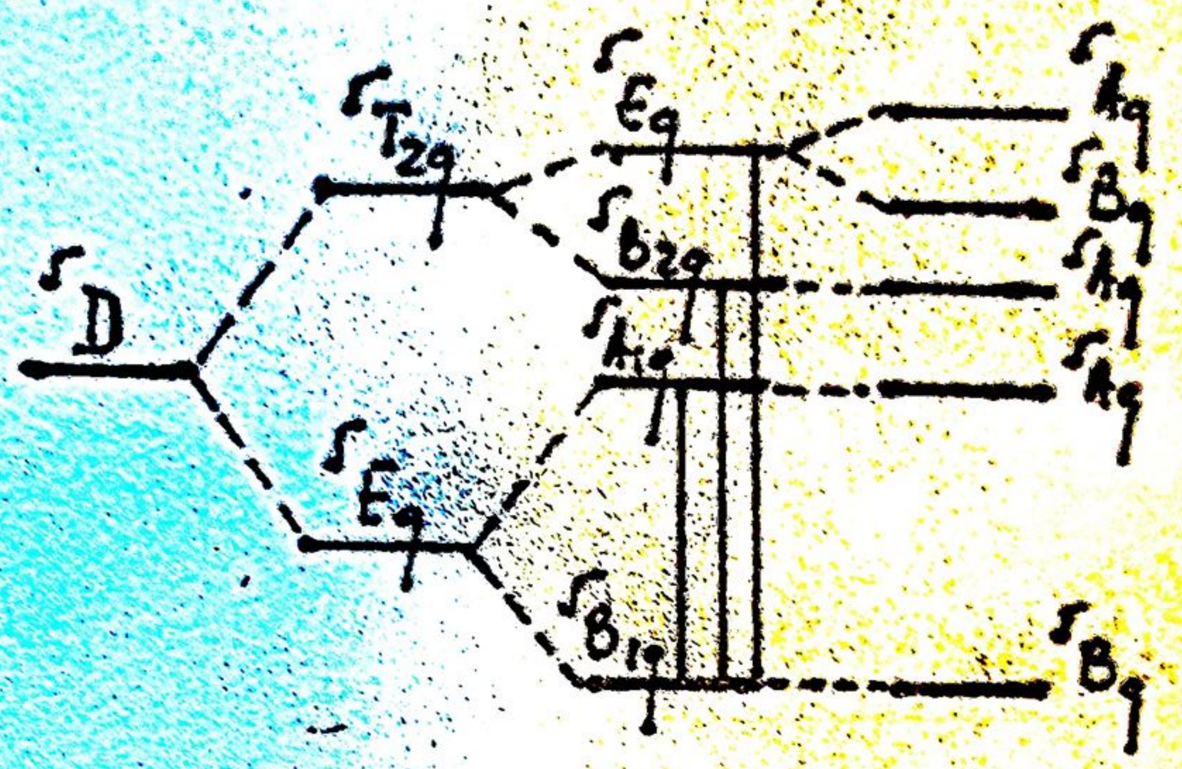


Fig. 3.9 Diagrama nivelelor energetice ale unor complecși hexacoordinați cu configurație $(3d)^4$.

În cazul în care simetria compușilor octaedrici ai Cr(II) scade ca o consecință a efectului Janh-Teller banda $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ se lărgește și prezintă uneori mai multe componente.

O serie de compuși ai Cr(II) sunt izomorfi cu cei analogi ai Cu(II). Aceștia din urmă sunt tetragonali datorită unei elongații pe direcția unei axe. În aceste cazuri se are în vedere o diagramă a nivelelor energetice schițate în figura 3.9.

3.1.5. *Configurația $(3d)^5$ în câmp de simetrie tetraedrică*

Metoda câmpului slab. Perturbația electrostatică.

Ionul Mn^{2+} are o configurație $[Ar]3d^5$. Toți cei cinci electroni „d" pot fi impari. În acest caz $S = \frac{5}{2}$ și multiplicitatea $2S + 1 = 6$. Dacă doi

din cei cinci electroni sunt înperechiați $S = \frac{3}{2}$ și $2S + 1 = 4$. În sfârșit dacă există electroni împerechiați doi câte doi $S = \frac{1}{2}$ și $2S+1 = 2$. Din cele expuse se poate trage concluzia că din configurația $(3d)^5$ derivă termeni de extet, de cuadruplet și de dublet:

Numărul de funcții proprii produs este dat de relația:

$$\frac{10!}{n!\,(10-n)!} = \frac{10!}{5!\,5!} = 252$$

Dintre aceste funcții proprii $(2S+1)(2L+1) = 6$ caracterizează sextetul, ceea ce înseamnă că există un singur termen, 96 corespund cuadrupleților și 150 dupleților. Termenul ^6S este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{5}{2}OM_sO)$ cu $M_s = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$, în total șase funcții. Termenul ^4P este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{3}{2}1\,M_sM_L)$ unde $M_s = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm 1,0$ adică de douăsprezece funcții. Termenul ^4D este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{3}{2}2\,M_sM_L)$ unde $M_s = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$, și $M_L = \pm 2, \pm 1, 0$. În total douăzeci de funcții. Termenul ^4F este caracterizat de funcțiile $\psi(\frac{3}{2}3\,M_sM_L)$ unde $M_s = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$, și $M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$, adică în total douăzeci și opt de funcții. Termenul ^4C este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{3}{2}4\,M_sM_L)$ unde $M_s = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$, adică în total treizeci și șase de funcții. Termenul ^2S este caracterizat de funcțiile $\psi(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}0)$ și $\psi(\frac{1}{2}0-\frac{1}{2}0)$.

Termenul ^2P este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{1}{2}1\ M_sM_L)$ unde $M_s = \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm1,0$, deci, în total șase funcții. Termenii ^2D sunt caracterizați de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(S2M_sM_L)$ unde $S = \pm\frac{1}{2}$, 0, $M_s = \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm2$, $\pm1,0$, în total treizeci de funcții. Termenii ^2F sunt caracterizați de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(S3M_sM_L)$, unde $S = \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm3, \pm2, \pm1,0$, deci în total treizeci și șase de funcții. Termenul ^2H este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{1}{2}5\ M_sM_L)$ unde $M_s = \pm\frac{1}{2}$ și $M_L = \pm5, \pm4, \pm3, \pm2, \pm1,0$, în total douăzeci și două funcții. Termenul ^2I este caracterizat de funcțiile $\psi(SLM_sM_L) = \psi(\frac{1}{2}6\ M_sM_L)$ unde $M_s = \pm6, \pm5, \pm4, \pm3, \pm2, \pm1,0$ deci în total 26 funcții.

Calculul funcțiilor proprii $\psi(SLM_sM_L)$. Funcțiile proprii $\psi(SLM_sM_L)$ cu puține excepții sunt combinații liniare ale funcțiilor proprii produs. Pentru a arăta modul de calcul al acestor combinații liniare se iau, ca exemplu, funcțiile proprii $\psi(SLM_sM_L)$ ale termenului ^4G. S-a observat că pentru $M_s = \frac{3}{2}$ și $M_L = 4$ există o singură funcție proprie produs $\psi = (2^+2^-1^+0^+ -1^+)$. Această funcție corespunde termenului ^4G, și este funcția proprie $\psi_1(SLM_sM_L) = (2^+2^-1^+0^+-1^+)$. Există $4.9 = 36$ astfel de funcții. Căutarea acestora se face utilizând metoda operatorului coborâtor:

$$L^-\Psi(LM_L) = L\Psi(4,4) = \sqrt{(4+4)(4-4+1)}\,\Psi(4,3) = \sqrt{8}\Psi(4,3).$$

$$L^-\Psi(2^+2^-1^+0^+ -1^+) = -\sqrt{(2+2)(2-2+1)}\,\Psi(2^+1^+1^-0^+ -1^+) +$$

$$+\sqrt{(2-1)(2+1+1)}\,\Psi(2^+2^-1^+0^+ -2^+) + =$$

$$= -\sqrt{4}\Psi(2^+1^+1^-0^+ -1^+) + \sqrt{4}\Psi(2^+2^-1^+0^+ -2^+).$$

Egalând cele două relații de mai sus se obține:

$$\sqrt{8}\Psi(4,3) = \sqrt{4}\Psi(2^+2^-1^+0^+ - 2^+) - \sqrt{4}\Psi(2^+1^+1^-0^+ - 1^+)$$

Se poate trage concluzia că:

$$\Psi_2(SLM_sM_L) = \Psi_2(\frac{3}{2}4\frac{3}{2}3) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi(2^+2^-1^+0^+ - 2^+) -$$

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}\Psi(2^+1^+1^-0^+ - 1^+) .$$

Printr-un procedeu analog asupra funcției proprii ψ_2 se obține funcția proprie ψ_3 etc. Rezultă în acest mod expresiile pentru cele nouă funcții $\psi(SLM_sM_L)$ din tabelul 3.12. Lista completă a funcțiilor $\psi(SLM_sM_L)$ este dată în lucrarea lui C. Furlani. [7].

Calculul energiei termenilor cuplajului Russell-Sauders $(3d)^5$

Se calculează pentreu exemplificare energia termenului ^6S. Una dintre funcțiile care caracterizează acest termen este $\psi_1 = (2^+1^+0^+ -1^+ -2^+)$. Restul funcțiilor $\psi(SLM_sM_L)$ nu interesează deoarece utilizându-le duc la aceeași valoare a energiei termenului ^6S.

Așa cum se cunoaște din capitolul 1, energia perturbației electrostatice în cazul unei stări polielectronice se reduce la o sumă de integrale coulumbiene ale căror valori se calculează pe baza tabelului 3.4. În consecință:

$$E(d^5, {}^6S) = < \psi_1 \ |V| \ \psi_1 >$$

unde ψ_1 este funcția produs de mai sus și „V" operatorul de perturbație electrostatică. Integrala de mai sus se transformă în următoarele integrale coulumbiene și de schimb:

$$E(d^5, {}^6S) = < \psi_1 |V| \psi_1 > = < (2^+1^+0^+ -1^+ -2^+)|V|(2^+1^+0^+ -1^+ -2^+ >$$

$$< (2^+1^+)|V|(2^+1^+) > = C(2^+1^+) = A - 2B + C$$

$$< (2^+1^+)|V|(1^+2^+) > = 5(2^+1^+) = 6B + C$$

$C(2^+0^+) = A - 4B + C$	$S(2^+0^+) = 4B + C$
$C(2^+ -1^+) = A - 2B + C$	$S(2^+ -1^+) + C$
$C(2^+ -2^+) = A - 4B + 2C$	$S(2^+ -2^+) = 2C$
$C(1^+0^+) = A + 2B + C$	$S(1^+0^+) = B + C$
$C(1^+ -1^+) = A + B + 2C$	$S(1^+ -1^+) = 6B + 2C$
$C(1^+ -2^+) = A - 2B + C$	$S(1^+ -2^+) + C$
$C(0^+ -1^+) = A - 2B + C$	$S(0^+ -1^+) = B + C$
$C(0^+ -2^+) = A - 4B + C$	$S(0^+ -2^+) 4B + C$
$C(-1^+ -1^+) = A - 2B + C$	$S(-1^+ -2^+) = 6B + C$
$10A - 7B + 12C$	$28B + 12C$

Energia termenului ^6S este de $\sum_{i=1}^{9} C_i - \sum_{i=1}^{9} S_i$, adică: $E(d^5, {}^6S) = 10A - 35B$.

Tabelul 3.12.

Funcțiile proprii $\psi(SLM_sM_L)$ cu $M_s = \frac{3}{2}$ ale termenului ^4G

$$\Psi_1\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,4\right) = (2^+2^-1^+0^+ - 1^+)$$

$$\Psi_2\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,3\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2^+2^-1^+0^+ - 2^+) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2^+1^+1^-0^+ - 1^+)$$

$$\Psi_3\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,2\right) = \sqrt{\frac{3}{14}}(2^+2^-1^+ - 1^+ - 2^+) - \frac{1}{\sqrt{7}}(2^+1^+1^-0^+ - 2^+) +$$

$$+ \sqrt{\frac{3}{14}}(2^+1^+0^+0^- - 1^+)$$

$$\Psi_4\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,1\right) = \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+2^-0^+ - 1^+ - 2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+1^- - 1^+ - 2^+) +$$

$$+ \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+0^+0^- 2^+) - \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^+ - 1^+ - 1^-)$$

$$\Psi_5\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,0\right) = \sqrt{\frac{1}{70}}(2^+1^+0^+ - 1^+ - 2^-) - \sqrt{\frac{1}{70}}(2^-1^+0^+ - 1^+ - 2^+) -$$

$$- \sqrt{\frac{36}{70}}(2^+1^+0^- - 1^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{16}{70}}(2^+1^-0^+ - 1^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{16}{70}}(2^+1\,0^+ - 1^- - 2^+)$$

$$\Psi_6\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,-1\right) = \sqrt{\frac{1}{14}}(1^+1^-0^+ - 1^+ - 2^+) - \sqrt{\frac{1}{14}}(2^+1^+0^- - 2^+ - 2^-) -$$

$$- \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+1^+ - 1^+ - 1^- - 2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}(2^+0^+0^- - 1^+ - 2^+)$$

$$\Psi_7\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,-2\right) = \frac{2}{\sqrt{7}}(2^+0^+ - 1^+ - 1^- - 2^+) - \sqrt{\frac{3}{14}}(2^+1^+ - 1^+ - 2^+ - 2^-) -$$

$$- \sqrt{\frac{3}{14}}(1^+0^+0^- - 1^+ - 2^+)$$

$$\Psi_8\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,-3\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1^+0^+ - 1^+ - 1^- - 2^+) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2^+0^+ - 1^+ - 1^+ - 2^-)$$

$$\Psi_9\left(\frac{3}{2}\,4\,\frac{3}{2}\,-4\right) = (1^+0^+ - 1^+ - 2^+ - 2^-).$$

Energia termenilor de sextet și cuadruplet, în parametrii Racah, obținută prin procedee ca mai sus este dată de tabelul 3.13.

Tabelul 3.13.

Energia termenilor de sextet și cuadruplet ai config.$(3d)^5$

Termen	Energie
^6S	10 A - 35 B
^4G	10 A - 25 B + 5 C
^4F	10 A - 13 B + 7 C
^4D	10 A - 18 B + 5 C
^4P	10 A - 28 B + 7 C

Menționăm că pentru interpretarea spectrelor combinațiilor complexe tetraedrice ale manganului bivalent este suficient să se ia în considerare termenii de mai sus.

Perturbația dorită câmpului liganzilor

Problema care se pune este de a căuta în primul rând componentele ireductibile în care se scindează termenii cuplajului Russell-Saunders.

Sistemul de caractere reductibile într-o reprezentare monodimensională care posedă valoarea „l" = 0, $(2l + 1) = 1$ ca și valoarea L = 0 pentru un termen S a configurației $(3d)^5$ studiate în acest caz este dat în tabelul 3.14.

Reducerea acestor reprezentări după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului Td din tabelul 3.15 furnizează următorul rezultat:

$$n_{A1} = \frac{1}{24}(1 + 8 + 3 + 6 + 6) = 1$$

Tabelul 3.14

Sistem de caractere reductibile pentru reprezentarea monodimensională

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma_{(2l+1=1);\ (l=0;\ S).}$	1	-1	1	1	1

Tabelul 3.15

Sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului Td

T_d	E	$8C_2$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	0
T_2	3	0	-1	1	-1

Toate celelalte reprezentări ireductibile ale grupului T_d nu sunt în reprezentarea reductibilă de mai sus. În consecință $\Gamma_{^6S} \rightarrow A_1$. Să observăm că ^6S se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului T_d ca reprezentarea ireductibilă A_1 și nu se scindează în mai multe componente.

O reprezentare tridimensională (21+1) = 3; (l = 1) corespunde la L = 1, adică unui termen P. Sistemul de caractere reductibile la reprezentarea trimensională este dat în tabelul 3.16. Aplicarea formulei cunoscute duce la rezultatul:

$$n_{T_1} = \frac{1}{24}(9+0+3+6+6) = \frac{24}{24} = 1$$

În consecință:.

$$\Gamma_{21+1=3} = T_1$$

Tabelul 3.16

Sistem de caractere reductibile în reprezentarea tridimensionale

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Γ(21+1=3); (1 = 1,P)	3	0	-1	-1	1

Pentru o reprezentare 5-dimensională (21+1) = 5, (l = 2), care este echivalent valoric cu L = 2 ce corespunde unui termen D se obține sistemul de caractere reductibil din tabelul 3.17

Utilizarea procedeului de mai sus duce la rezultatul:

$$\Gamma_{21+1=5} = E + T_2$$

Prin procedee asemănătoare se trage concluzia că într-un câmp de simetrie tetraedrică termenii de sextet și de cuadruplet ai configurației $(3d)^5$ se scindează

Tabelul 3.17

Sistem de caractere reductibile în reprezentarea 5-dimensională

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Γ(21+1=5); (1 = 2,D)	5	-1	1	1	-1

în componentele date în tabelul 3.17.

Tabelul 3.18 ne arată că termenii ^6S și ^4P nu se scindează într-un câmp de simetrie tetraedrică

Se poate observa că este necesar să se ia în considerație o interacție de configurație.

Este necesar să se cunoască combinațiile liniare ale funcțiilor proprii $\psi(SLM_sM_L)$ care se transformă analog reprezentările ireductibile corespunzătoare fiecărui termen. Acestea sunt date în tabelul 3.19.

Tabelul 3.18

Componentele ireductibile în care se scindează termenii configurației $(3d)^5$

Termen	Componente ireductibile
^6S	A_1
^4P	T_1
^4D	$E+T_2$
^4F	$A_2 + T_1 + T_2$
^4G	$A_1 + E + T_1 + T_2$

Funcțiile proprii din tabelul 3.19 se pot concretiza și pot fi utilizate pentru calculul energiei de interacție cu câmpul liganzilor. Pentru acest calcul este suficientă una dintre combinațiile liniare de funcții proprii care caracterizează componentele ireductibile. Etapele de calcul a energiei componentelor ireductibile pentru un ion metalic aparținând unei combinații complexe cu semetrie tetraedrică sunt aceleași dacă combinația complexă are simetrie octaedrică. În continuare se descrie calcularea energiei componentelor ireductibile pentru o combinație complexă aparținând grupului de simetrie O_h.

Tabelul 3.19

Combinațiile liniare corespunzătoare reprezentărilor ireductibile ale unor termeni de sextet și cuadruplet ai configurației $(3d)^5$ Grup O_h.

Termen	Γ	Autofuncțiuni
1	2	3
S	A_{1g}	$\sigma_1 = (SOM_sO)$
P	T_{1g}	$\pi_1 = (S1M_sO)$
	T_{1g}	$\pi_2 = \frac{1}{2}(S1M_s1) - (S1M_s - 1)$
	T_{1g}	$\pi_3 = \frac{1}{i}\frac{1}{2}(S1M_s1) + (S1M_s - 1)$
D	E_g	$\delta_1 = (S2M_sO)$
	E_g	$\delta_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s2) + (S2M_s -2)]$
	T_{2g}	$\delta_3 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s2) - (S2M_s - 2)]$
	T_{2g}	$\delta_4 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s1) - (S2M_s - 1)]$.

(Continuare tabel 3.19.)

1	2	3
	T_{2g}	$\delta_s = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S2M_s1) + (S2M_s - 1)]$
F	A_{2g}	$\phi_1 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S3M_s2) - (S3M_s - 2)]$
	T_{1g}	$\phi_2 = (S3MgO)$
	T_{1g}	$\phi_3 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}[(S3M_s3) + (S3M_s - 3)] + \frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}[(S3M_s1) + (S3M_s - 1)]$
	T_{1g}	$\phi_4 = \sqrt{\frac{5}{16}}[(S2M_s3) - (S3M_s - 3)] - \sqrt{\frac{3}{16}}[(S3M_s1) - S3M_s - 1)]$
	T_{2g}	$\phi_5 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(S3M_s2) + (S3M_s - 2)]$
	T_{2g}	$\phi_6 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{3}{16}}[S3M_s3) + (S3M_s - 3)] - \frac{1}{i}\sqrt{\frac{5}{16}}[(S3M_s1) + (S3M_s - 1)]$
	T_{2g}	$\phi_7 = \sqrt{\frac{3}{16}}[(S3M_s3) - (S3M_s - 3)] + \sqrt{\frac{5}{16}}[(S3M_s1) - (S3M_s - 1)]$
G	A_{1g}	$\gamma_1 = \sqrt{\frac{7}{12}}[(S4M_sO) + \sqrt{\frac{2}{24}}[(S4M_s4) + (S4M_s - 4)]$
	E_g	$\gamma_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}[(S4M_s2) + (S4M_s - 2)]$
	E_g	$\gamma_3 = \sqrt{\frac{5}{12}}[(S4M_sO) - \sqrt{\frac{7}{24}}[(S4M_s4) + (S4M_s - 4)]$
	T_{1g}	$\gamma_4 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S4M_s4) - (S4M_s - 4)]$
	T_{1g}	$\gamma_5 = \sqrt{\frac{7}{16}}[(S4M_s1) - (S4M_s - 1)] + \sqrt{\frac{1}{16}}[(S4M_s3) - (S4M_s - 3)]$
	T_{1g}	$\gamma_6 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{7}{16}}[(S4M_s1) + (S4M_s - 1)] - \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{16}}[(S4M_s3) + (S4M_s - 3)]$
	T_{2g}	$\gamma_7 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}[(S4M_s2) - (S4M_s - 2)]$
	T_{2g}	$\gamma_8 = \sqrt{\frac{1}{16}}[(S4M_s1) - (S4M_s - 1)] - \sqrt{\frac{7}{16}}[(S4M_s3) - (S4M_s - 3)]$
	T_{2g}	$\gamma_9 = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{16}}[(S4M_s1) + (S4M_s - 1)] + \frac{1}{i}\sqrt{\frac{7}{16}}[(S4M_s3) + (S4M_s - 3)]$

Interacțiunea de configurație

S-a arătat mai sus că este vorba de o interacție de configurație între termenii ^4D și ^4G care conțin o componentă ^4E, care duce la o ecuație seculară de gradul 2. În al doilea rând apare o interacție de configurație între termenii ^4P, ^4F și ^4G care posedă componenta ireductibilă $^4T_1$, ceea ce furnizează o ecuație seculară de gradul 3. În sfârșit apare o interacție de configurație între termenii ^4G, ^4F și ^4D care conțin o componentă comună $^4T_2$ ceea ce dă naștere unei ecuații seculare de gradul 3.

Ecuația seculară care descrie interacția de configurație între componentele ^4E ale termenilor ^4D și ^4G se poate scrie în general astfel:

^4E_g	$E_g(^4G)$	$E_g(^4D)$
$E_g(^4G)$	O - E	$(E_g, V E_g)$
$E_g(^4D)$	$(E_g V E_g)$	7 B - E

$= 0$

Pentru rezolvarea acestei ecuații trebuie calculat elementul de matrice (E_g, VE_g). Este necesar să se observe că se aleg funcțiile proprii care corespund aceleeași reprezentări.

În consecință funcția δ_2 de la pag. 101 se poate scrie în mod explicit astfel:

$$E(^4D) = \sqrt{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{\frac{3}{7}}\Psi(2^+1^+1^-0^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi(2^+2^-1^+ - 1^+ - 2^+) - \right.$$
$$- \sqrt{\frac{3}{7}}\Psi(2^+0^+ - 1^+ - 1^- - 2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi(2^+1^+ - 1^+ - 2^+ - 2^-) -$$
$$\left. - \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi(1^+0^+0^- - 1^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi(2^+1^+0^+0^- - 1^+)\right].$$

Prin procedee analoage se obține și $E(^4G)$:

$$E(^4G) = \sqrt{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{\frac{3}{14}}\Psi(2^+1^-1^+ - 1^+ - 2^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi(2^+1^+1^-0^+ - 2^+) + \right.$$
$$+ \sqrt{\frac{3}{14}}\Psi(2^+1^+0^+0^- - 1^+) + \sqrt{\frac{2}{7}}\Psi(2^+0^+ - 1^+ - 1^- - 2^+) -$$
$$\left. - \sqrt{\frac{3}{14}}\Psi(2^+1^+ - 1^+ - 2^+ - 2^-) - \sqrt{\frac{3}{14}}\Psi(1^+0^+0^- - 1^+ - 2^+)\right].$$

Cu aceste date se poate calcula elementul de matrice:

$$<(E(^4D), VE(^4G)>= \sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}[3(2/V/2)+2(1/V/1)]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}[(2/V/2)]-\frac{2}{\sqrt{14}}\cdot\sqrt{\frac{3}{14}}[2(2/V/2)+2(1/V/1)+(0/V/0)]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}[(2/V/2)+2(1/V/1)+2(0/V/0)-(2/V/-2)]-$$

$$-\frac{2}{\sqrt{14}}\cdot\sqrt{\frac{3}{14}}[2(2/V/2)+2(1/V/1)+(0/V/0)]+$$

$$+\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}[3(2/V/2)+2(1/V/1)+(2/V/-2)]-$$

$$-\sqrt{\frac{3}{28}}\cdot\sqrt{\frac{2}{14}}[(2/V/2)+2(1/V/1)+2(0/V/0)+(2/V/-2)]=0$$

În mod asemănător se calculează și alte elemente de matrice ale ecuațiilor seculare care tratează interacția de configurație. Pentru simplificarea ecuațiilor seculare se raportează energia termenilor la cea a termenului $^4G = 0$ (tabelul 3.20).

Tabelul 3.20

Energia termenilor de cuadruplet ai configurației $(3d)^5$ raportată la $^4G = O$ (O_h)

Termeni	Componente	Energia termenilor nescindați	Energia termenilor scindați
^6S	$^6A_{1g}$	10 A - 35 B	-10 B - 5 C
^4G	$^4A_{1g}$	10 A - 25 B + 5 C	0
	^4E_g	10 A - 25 B + 5 C	0
	$^4T_{1g}$	10 A - 25 B + 5 C	0
	$^4T_{2g}$	10 A - 25 B + 5 C	0
^4F	$^4A_{2g}$	10 A - 13 B + 7 C	12 B + 2 C
	$^4T_{1g}$	10 A - 13 B + 7 C	12 B + 2 C
	$^4T_{2g}$	10 A - 13 B + 7 C	12 B + 2 C
^4D	^4E_g	10 A - 18 B + 5 C	7 B
	$^4T_{2g}$	10 A - 18 B + 5 C	7 B
^4P	$^4T_{1g}$	10 A - 28 B + 7 C	-3 B + 2 C

Ținând seama de acest tabel și de rezultatul calculului elementului de matrice nediagonal de mai sus, ecuația seculară (3.14) devine:

$$\begin{vmatrix} 0-E & 0 \\ 0 & 7B-E \end{vmatrix}=0 \qquad 3.15.$$

Prin rezolvarea acestei ecuații se obțin valorile $E_1 = O$ și $E_2 = 7\,B$.

A doua ecuație seculară se referă la componenta $^4T_{1g}(^4G, {}^4F, {}^4P)$. Forma generală a acesteia se scrie:

$^4T_{1g}$		G	F	P	
	G	$0 - E$	$(E_G, V E_P)$	$(E_G, V E_P)$	
	F	$(E_P, V E_G)$	$12\,B + 2\,C - E$	$(E_P, V E_P)$	$= 0$ 3.16.
	P	$(E_P, V E_G)$	$(E_P, V E_F)$	$-3\,B + 2\,C - E$	

Este necesar să se calculeze elementele de matrice nediagonale. Pentru aceasta sunt necesare funcțiile proprii:

$$\pi_1 = /10> = \psi\left(\frac{3}{2}1\frac{3}{2}0\right) = \sqrt{\frac{1}{10}}\psi(2^+1^+0^+ -1^+ -2^+) + \sqrt{\frac{4}{10}}\psi(2^+1^+0^+ -1^+ -2^+) +$$

$$+\sqrt{\frac{4}{10}}\psi(2^-1^+0^+ -1^+ -2^+) - \sqrt{\frac{1}{10}}\psi(2^+1^-0^+ -1^+ -2^+).$$

$$\varphi_1 = /30> = \psi\left(\frac{3}{2}3\frac{3}{2}0\right) = \sqrt{\frac{2}{5}}\psi(2^+1^-0^+ -1^+ -2^+) - \sqrt{\frac{2}{5}}\psi(2^+1^+0^+ -1^- -2^+) +$$

$$+\sqrt{\frac{1}{10}}\psi(2^+1^+0^+ -1^+ -2^-) - \sqrt{\frac{1}{10}}\psi(2^-1^+0^+ -1^+ -2^+),$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}/44> - \frac{1}{\sqrt{2}}/4-4> = \psi\left(\frac{3}{2}4\frac{3}{2}-4\right) =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}}\psi(2^+2^-1^+0^+ -1^+) + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi(1^+0^+ -1^+ -2^+ -2^-),$$

$$(E_F, VE_G) = (E_G, VE_F) = -4\sqrt{\frac{1}{10}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\frac{1}{2}\Delta = -\sqrt{\frac{1}{5}}\Delta.$$

În această relație s-a ținut seama de valorile integralelor monoelectronice în câmp octaedric, transformate în parametrul Δ conform tabelului 3.21. În mod asemănător se obține:

$$(E_P, VE_G) = (E_G, VE_P) = -\frac{2}{\sqrt{5}}\Delta$$

și

$$(E_P, VE_F) = 0$$

Tabelul 3.2.1.

Matricile operatorului V pentru un singur electron în câmp octaedric

m_l	2	1	0	-1	-2
2	1/10Δ	0	0	0	1/2Δ
1	0	$-\frac{2}{5}\Delta$	0	0	0
0	0	0	3/5Δ	0	0
-1	0	0	0	-2/5Δ	0
-2	1/2Δ	0	0	0	1/10Δ

Cu aceste date ecuația seculară (3.16.) devine:

$$
\begin{array}{c|ccc|c}
{}^4T_{1g} & G & F & P & \\
\hline
G & 0-E & \frac{1}{\sqrt{5}}\Delta & \frac{2}{\sqrt{5}}\Delta & \\
F & \frac{1}{\sqrt{5}}\Delta & 12B+2C-E & 0 & =0 \\
P & \frac{2}{\sqrt{5}}\Delta & 0 & -3B+2C-E &
\end{array}
\qquad 3.17.
$$

sau, $E^3 - [(-3B + 2C) + (12B - 2C)]E^2 + [(-3B + 2C)(12B + 2C) +$

$$+ \Delta^2]E + \frac{4}{5}\Delta^2(-3B + 2C) + \frac{1}{2}\Delta^2(12B + 2C) = 0$$

Prin procedee asemănătoare se obține ecuația seculaeă (3.18) pentru interacția de configurație ${}^4T_{2g}$ (${}^4G$, ${}^4F$, ${}^4D$):

$$
\begin{array}{c|ccc|c}
{}^4T_{2g} & G & F & P & \\
\hline
G & 0-E & \sqrt{\frac{3}{7}}\Delta & 0 & \\
F & \sqrt{\frac{3}{7}}\Delta & 12B+2C-E & \frac{2}{\sqrt{7}}\Delta & =0 \\
P & 0 & \frac{2}{\sqrt{7}}\Delta & 7B-E &
\end{array}
\qquad 3.18.
$$

care devine:

$$E^3 - [(^4F - {}^4G) + (^4D - {}^4G)]E^2 + [(^4F - {}^4G)(^4D - {}^4G) - \Delta^2]E + 3/7\,(^4D - {}^4G)\Delta^2 = 0$$

Prin rezolvarea acestei ecuații se obține:

$E(^4T_{2g}) = -\,2\,370\ cm^{-1}$,
$E(^4T_{2g}) = 7\,750\ cm^{-1}$,
$E(^4T_{2g}) = 17\,760\ cm^{-1}$.

3.1.6. *Proprietăți magnetice ale combinațiilor complexe în teoria câmpului cristalin*

Proprietățile magnetice anormale ale combinațiilor complexe au fost explicate de L. Pauling pe baza unui model covalent.

J. H. Van Vleck a fost primul care a explicat aceleași proprietăți pe baza unui model electrostatic. Se știe din cele expuse anterior că într-o schemă monoelectronică cele cinci orbitale degenerate „d" se scindează într-un câmp al liganzilor de simetrie octaedrică în două subnivele. Unul dintre ele $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ este de trei ori degenerat și al doilea $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ este de două ori degenerat. Aceste subnivele se completează cu electroni respectând principiul lui Pauli. Comportarea magnetică a complecșilor octaedrici $d^6(Co^{3+}$ și $Fe^{2+})$ într-un câmp de simetrie octaedrică și într-o schemă monoelectronică se observă în figura 3.10.

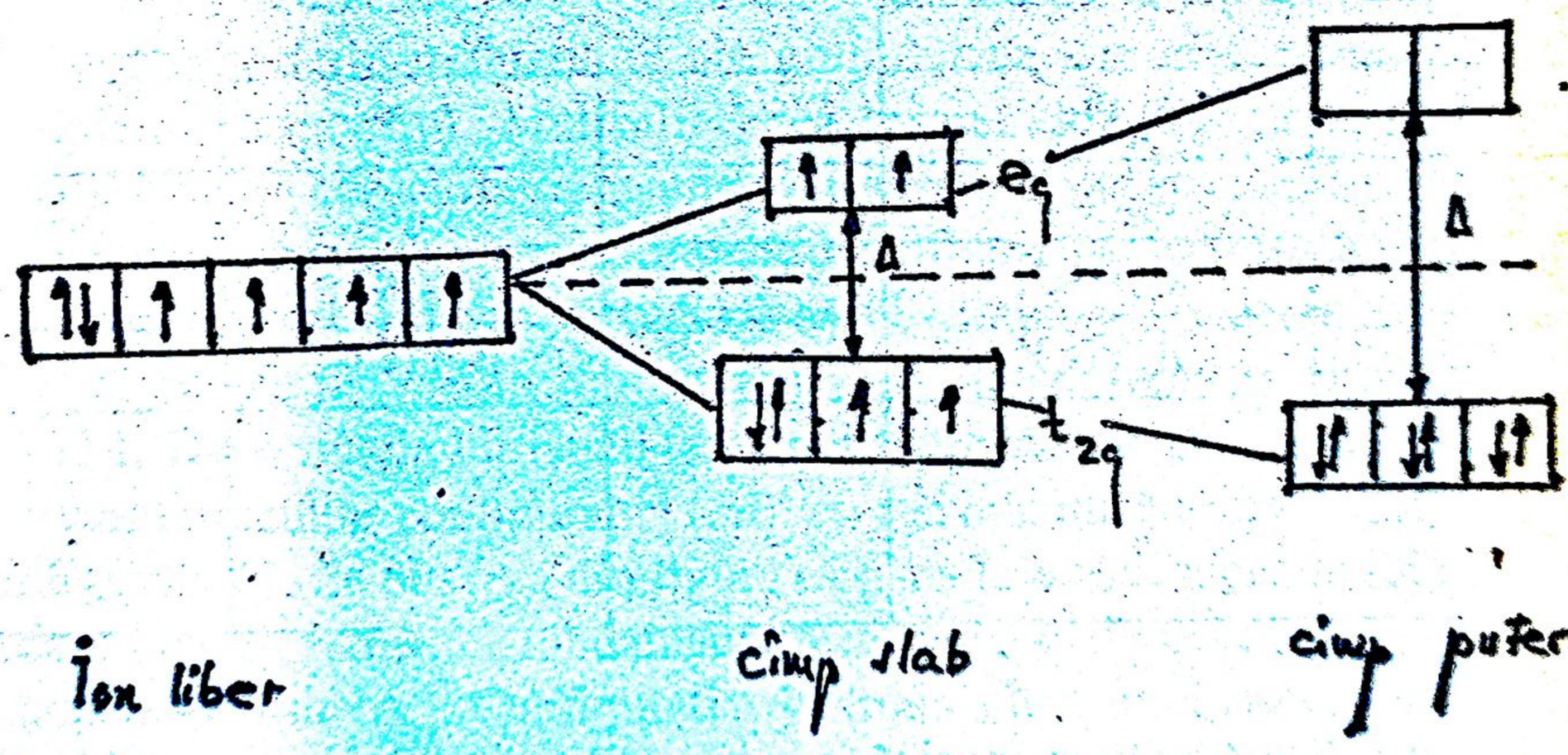


Fig. 3.10. Proprietățile magnetice ale complecșilor octaedrici $d^6(Co^{3+}$ și $Fe^{2+})$ într-o schemă monoelectronică.

Într-un câmp slab, parametrul de scindare $\Delta = 10$ Dq este mic. În acest caz distanță între t_{2g} și e_g este atât de mică încât cei 6 electroni ai configurației d^6 se repartizează între cele două nivele. Această repartiție furnizează patru electroni impari ca și în ionii liberi Co^{3+} sau Fe^{2+} astfel încât combinații ca $(Co^{III}F_6)^{3-}$ sau $[Fe^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ se comportă normal din punct de vedere magnetic.

Într-un câmp puternic distanța Δ este așa de mare încât cei 6 electroni se plasează numai în subnivelul fundamental împerechindu-și spinii. Numărul de electroni impari este nul în acest caz. Combinațiile de acest tip sunt diamagnetice. Astfel de combinații sunt, de exemplu, $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$. Valoarea Δ, pentru scindarea complecșilor d^5 de tipul $[Fe^{III}F_6]^{3-}$ și $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, este de 10000 cm^{-1} și respectiv 30000 cm^{-1}. Primul complex are spin mare pe când al doilea un spin mic. Ținând seama de cele de mai sus se poate alcătui tabelul 3.22, în care sunt concentrate rezultatele pentru toate configurațiile $3d^n$ ($n = 0,...10$) într-o schemă monoelectronică.

Tabelul 3.22.

Proprietățile magnetice ale complecșilor cu configurația $(3d)^k$

Configurație	Spin mare	Număr de electroni impari	Spin mic	Număr de electroni impari
d1 d2 d3				
d4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	4	$(t_{2g})^4$	2
d5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	5	$(t_{2g})^5$	1
d6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	4	$(t_{2g})^6$	0
d7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	3	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	1
d8 d9 d10				

Într-o schemă polielectronică, proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe se explică în modul următor. În primul rând ca urmare a repulsiei interelectronice configurația $(3d)^n$, în cuplaj Russell - Saunders se scindează într-o serie de termeni ^{2S+1}L. Prin introducerea ionului liber în câmpul liganzilor

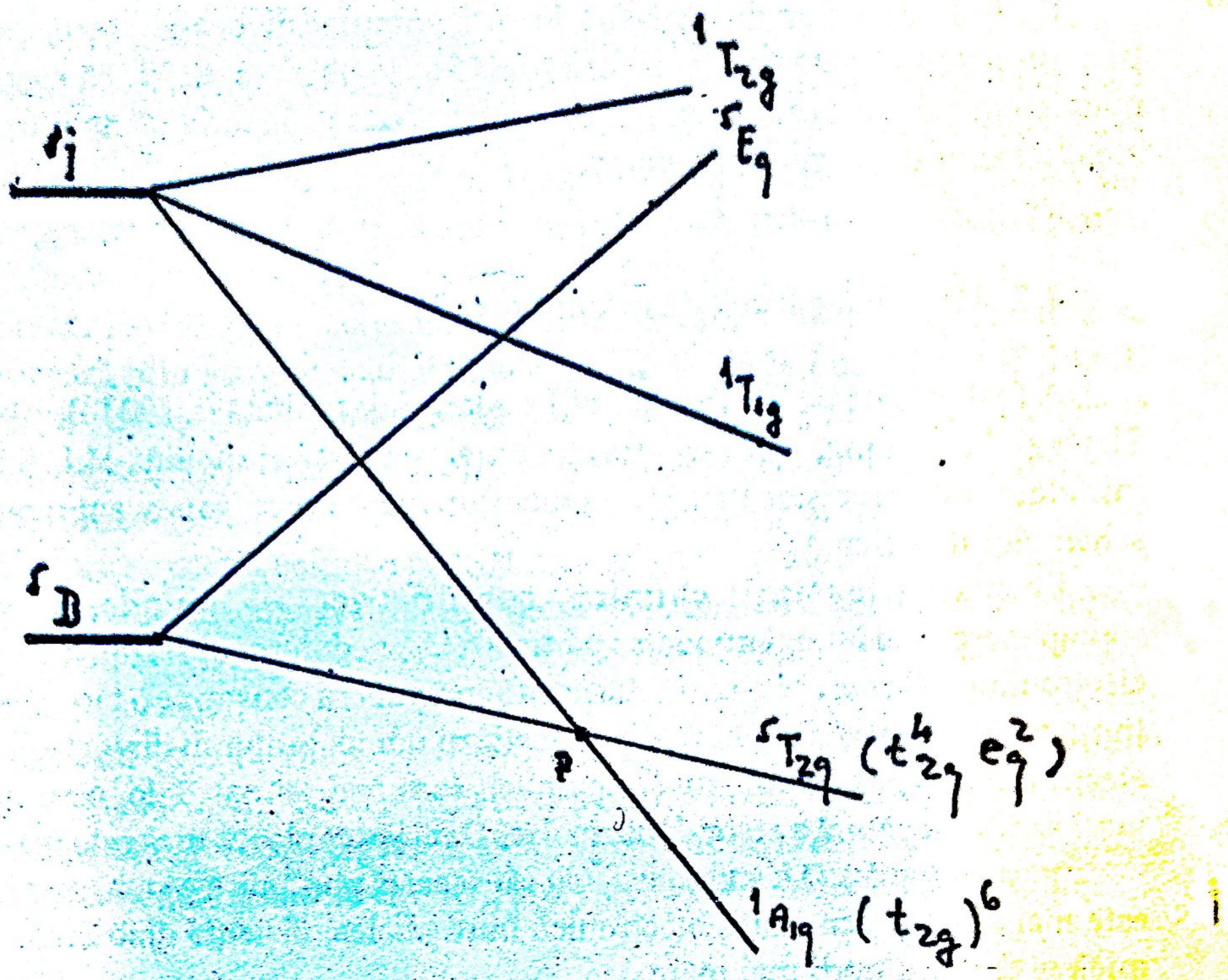


Fig. 3.11. Schema termenilor configurației $(3d)^6$ cu energia cea mai mică.

de o anumită simetrie și prin luarea în considerare a interacțiilor de configurație, termenii cuplajului Russell - Saunders se scindează în alți termeni $^{2S+1}\Gamma$ (care sunt reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie căruia corespunde complexul respectiv). Multiplicitatea termenului fundamental al ionului complex indică comportarea magnetică a acestuia. În consecință este necesar să se cunoască diagrama termenilor pentru configurația electronică studiată.

Pentru exemplificare se studiază cazul combinațiilor complexe octaedrice cu configurație $(3d)^6$. Din configurația $(3d)^6$ derivă termeni cu multiplicitatea 5,3 și 1. După regula lui Hund termenul fundamental al ionului liber este ^5D. Schema termenilor configurației $(3d)^6$ cu cea mai mică energie este dată în figura 3.11. Se observă din figură că pana la o tărie a câmpului indicată de tăria critică P, termenul fundamental este $^5T_{2g}$, și după acest punct termenul fundamental este $^1A_{1g}$. Configurația electronică în primul caz este $(t_{2g})^4(e_g)^2$, iar în al doilea caz este $(t_{2g})^6$.

Complecșii cu parametrul Δ mai mic decât P sunt paramagnetici, cei cu parametrul Δ mai mare decât P sunt diamagnetici.

Extinderea celor de mai sus la toți complecșii primei serii de metale tranziționale se poate urmări în lucrarea [5]. Se observă astfel, că proprietățile magnetice ale unor ioni complecși nu sunt afectate de tăria câmpului, pe când ale altora sunt puternic influențate.

3.2. Metoda legăturii de valență (MLV)

A fost inițiată de W. Heitler, F. London și dezvoltată în 1931 de către J. K. Slater și L. Pauling, din care cauză se mai numește și metoda H.L.S.P. după inițialele autorilor sau metoda perechilor electronice sau a suprapunerilor schemelor de valență.

Formarea legăturii chimice, conform acestei metode, presupune suprapunerea sau întrepătrunderea parțială a OA nedeformați și cuplarea spinului electronilor de la cei doi atomi. Mărimea suprapunerii constituie o tărie a legăturii formate, electronii de legătură fiind localizați numai la atomii direct legați, norii electronilor împerecheați fiind suprapuși, formând un nor unic, concentrat în jurul axei de legătură a celor două nuclee. Densitatea electronică este maximă în porțiunea comună a OA suprapuși. Cu cât această porțiune este mai mare cu atât este mai mare și densitatea electronică între nuclee, distanța dintre nuclee mai mică și tăria legăturii mai mare.

În cazul formării legăturii H-H în molecula de hidrogen, MLV presupune existența a patru stări limită (extreme) descrise prin patru structuri limită, numite și structuri canonice sau de rezonanță, reprezentate în figura 3.12. Fiecare structură reprezintă un model simplificat al moleculei de hidrogen și este descrisă de o funcție de undă corespunzătoare. Prin însumarea funcțiilor de undă a structurilor limită, rezultă funcția de undă moleculară:

$$C^2_a\psi^2_a + C_a\psi_a C_b\psi_b + C_b\psi_a C_a\psi_b + C^2_b\psi^2_b = (C_a\psi_a + C_b\psi_b)^2 = \psi^2_{mol} \qquad 3.19.$$

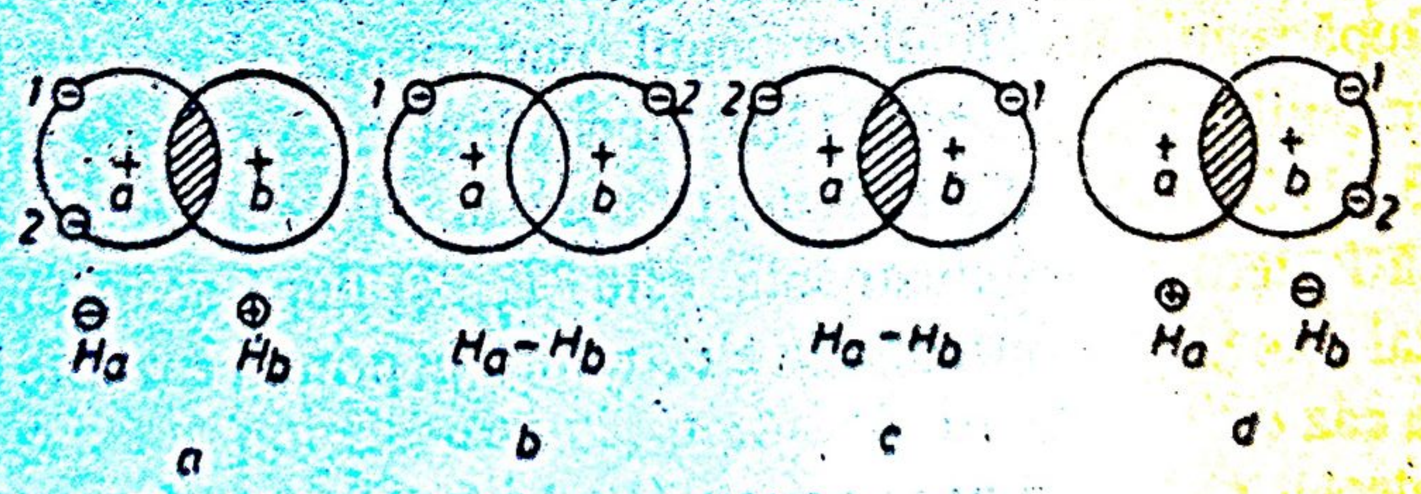


Fig. 3.12. Reprezentarea schematică (MLV) a moleculei de hidrogen, H_2): a, d - structuri limită ionice; b, c - structuri limită covelente.

Relația (3.19) indică densitatea de probabilitate pentru repartiția norului electronic în jurul celor două nuclee din molecula de hidrogen, în funcție de orbitalele ψ_a și ψ_b, prin combinarea lor lineaeă. Astfel, în cadrul MLV, combinarea lineară a funcțiilor de undă ale orbitalelor atomice, CLOA, are loc prin însumarea funcțiilor de undă a structurilor limită, stabilindu-se astfel pentru fiecare legătură patru structuri limită.

Funcțiile ψ I și ψ IV corespund structurilor limită „a" și „d" „ionice" și se soluționează prin integrala coulumbiană sau de schimb. Funcțiile ψ II și ψ III corespund suprapunerii, întrepătrunderii OA și exprimă componența covalentă a legăturii (structurile limită b și c) și se rezolvă prin integrala de suprapunere, de întrepătrundere, S. Coeficienții C_a și C_b indică spinii opuși ai celor doi electroni.

Fiecare structură chimică posedă un anumit conținut energetic, mai bogat decât structura moleculei reale și contribuie la aceasta cu o „pondere. desemnată de coeficienții C_a și C_b, a căror valoare rezultă din condițiile de normare a funcției de undă moleculare.

În cazul în care atomii, în stare fundamentală, nu dispun de electroni necuplați (sau numărul lor este prea mic) pentru a forma legături, MLV, admite ca, în momentul formării legăturii, atomul poate trece, prin tranziții electronice, într-o stare excitată „stare de valență", prin care se pot dobândi electroni necuplați.

3.3. Metoda orbitalilor moleculari (MOM)

Inițiată de către Hund și dezvoltată de către Mulliken, Lenard, Jones, Huckel și alți cercetători, MOM admite ca la formarea unei legături covalente, OA devine OM, care înglobează nucleele tuturor atomilor componenți ai moleculei; OM corespunde funcției de undă a unui electron care se mișcă în câmpul tuturor electronilor și nucleelor din sistemul molecular format și este exprimat în general, prin produsul unor combinații lineare ale OA (CLOA sau CLAO Linear Combination of Atomic Orbitals).

Dacă funcțiile de undă ale OA în stare fundamentală sunt ψ_A și ψ_B, funcția de undă a orbitalului molecular AB, rezultată din CLOA, va fi:

$$\psi_{AB} = C_A\psi_A + C_B\psi_B$$

unde C_A și C_B reprezintă proporția în care norul electronic se distribuie în jurul fiecăruia din nucleele atomice ale moleculei. Doi OA se combină efectiv pentru a forma OM, numai dacă: C_A și C_B corespund unor OA de energii apropiate în atomii izolați respectivi; întrepătrunderea OA are loc pe o suprafață cât mai mare; OA au aceeași simetrie față de axa internucleară A-B.

Prin CLOA a funcţiilor de undă a doi orbitali atomici A, B, care îndeplinesc condiţiile amintite, rezultă doi OM, un orbital molecular de legătură sau liant, OML, şi un orbital molecular de antilegătură sau antiliant, OMA.

OM de legătură obţinută prin însumarea funcţiilor de undă ale OA, cu spinii antiparaleli:

$$\Psi_I = C_A\Psi_A + C_B\Psi_B$$

este mai stabilă şi are o energie inferioară energiilor OA. Ea corespunde unei probabilităţi mărite de a întâlni electronii dintre cei doi protoni, şi asigură legătura nucleelor şi stabilirea moleculei, deoarece norul electronic învelește ambii protoni. Se notează cu σ sau σ_g (g = gerade = par).

OM de antilegătură este obţinută prin scăderea funcţiilor de undă ale OA, funcţie de undă antisimetrică cu spinii paraleli;

$$\Psi_{II} = C_A\Psi_A - C_B\Psi_B$$

are o stabilitate inferioară şi o energie superioară OA. Corespunde unei densităţi electronice nule sau foarte slabe între cei doi protoni, cu norul electronic slăbit datorită apariţiei unui plan nodal, iar protonii neecranaţi unul faţă de celălalt se resping, având fiecare tendinţa de a-şi păstra propriul electron. Se notează cu σ* sau σ_u (ungerade = impar).

Structura reală a moleculei este descrisă de modul de ocupare cu electroni a OM de legătură şi de antilegătură. Ca şi în MLV, în procesul de formare a legăturilor, OA poate suferi diferite hibridizări. Ambele metode însumează funcţiile de undă ale tuturor atomilor componenţi ai moleculei,

$$\Psi_{total} = C_A\Psi_A + C_B\Psi_B + C_C\Psi_C + \ldots C_n\Psi_n$$

în care coeficienţii C_A, C_B, C_C, ... C_n reprezintă proporţia în care norul electronic este distribuit în jurul fiecăruia din nucleele componente ale moleculei; diferă între ele prin modul de a stabili coeficienţii numerici C_A, C_B, C_C ... C_n şi prin valorile acestora.

Interpretarea formării moleculei prin suprapunerea (întrepătrunderea) OA şi cuplarea (imperecherea) de spin a electronilor corespunde metodei MLV, iar considerarea formării OM de legătură şi de antilegătură, conform metodei OM.

În MLV suma funcţiilor de undă este imaginată sub forma norului electronic a doi electroni cu spin opus (cuplaţi), iar diferenţa, prin norul electronic a doi electroni cu spin paralel (necuplaţi). În MOM, suma funcţiilor de undă reprezintă un OM de legătură, iar diferenţa un OM de antilegătură.

Distribuţia maximă a densităţii electronice în jurul nucleelor se determină ţinând cont de condiţia de normare a funcţiei de undă a orbitalului molecular. Distribuţia radială a funcţiilor ψ^2_{mol} şi ψ^{*2}_{mol} indică existenţa unui plan nodal

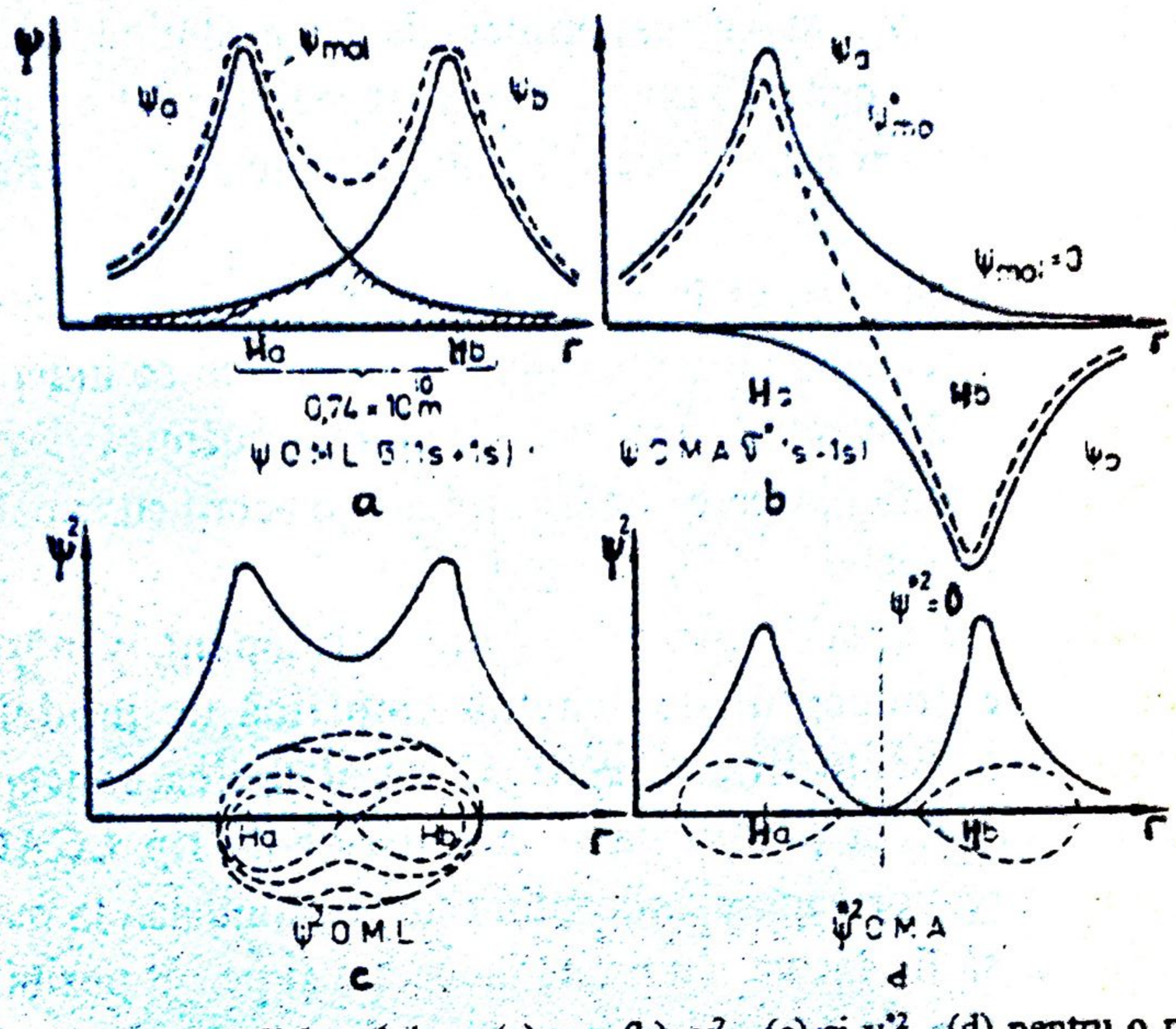


Fig. 3.13. Distribuția radială a lui y_{mol}(a), y_{mol}(b), y^2_{mol}(c) și y^{*2}_{mol}(d) pentru o moleculă A_2

exterior (PNE) pentru OMA precum și $\psi^*_{mol} = O$ cand $C_1\psi_a = C_2\psi_b$, iar funcția de undă moleculară se anulează (fig. 3.13).

Rezultă deci că distribuția densității de sarcină este diferită în cei doi orbitali (OML: 1a, 1c și OMA: 1b, 1d). O asemenea distribuție se repetă și la OM cu o simetrie mult mai complicată. Astfel, în cazul combinațiilor complexe specifice ionilor metalelor tranziționale, distribuția densității de sarcină se face pe un număr mare de orbitali moleculari rezultați din combinarea orbitalilor atomici nd, (n + 1)s și (n + 1)p ai ionului metalic central și orbitalilor ns și np ai liganzilor.

3.3.1. Tipuri de metode semiempirice de orbitali moleculari

3.3.1.1. Metode de tip NDDO, CNDO, INDO și PPP

Considerații generale. Alegerea sistemului de electroni de care se consideră că depind proprietățile unei molecule sau alegerea restrictivă a bazei de orbitali atomici în metodele de orbitali moleculari, pot aduce anumite simplificări ecuațiilor Roothaan dar rămân încă o serie de dificultăți legate de calculul unor integrale.

Evaluarea empirică a mărimilor considerate se poate face, de exemplu, prin corelarea acestora cu date experimentale sau atribuindu-li-se pur și simplu valori arbitrare alese pentru a obține acord cât mai bun între mărimile calculate ca urmare a rezolvării ecuațiilor astfel simplificate și mărimile experimentale corespunzătoare.

Aceste procedee fac ca în stabilirea unei metode semiempirice să apară totdeauna întrebarea de natură principală, cât de mult se îndepărtează metoda respectivă de bază teoretică furnizată de chimia cuantică devenind numai o schemă ce modelează obținerea unor rezultate în acord cu experimentul, fără a avea o bază fizică reală.

În schemele semiempirice trebuie permanent urmărită înclinarea balanței dintre conceptul de schemă empirică de modelare și cel de ecuație cu semnificație fizică, spre cel de-al doilea concept. Aceasta se realizează mai direct pentru cazul metodelor de tip LCAO-SCF-HF în care trebuie ca reducerea termenilor din ecuația Roothaan la mărimi ce se pot evalua empiric să fie făcută cu multă precauție și pe cât posibil pe baza unor justificări teoretice. În ceea ce privesc procedeele ce se bazează pe obținerea hamiltonianului monoelectronic efectiv, trebuie să ne limităm de obicei la conceptul de model.

Reducerea termenilor în vederea simplificării problemelor de calcul efectiv, va fi tocmai subiectul de care ne vom ocupa în cele ce urmează, desemnându-se această tematică drept constituire a metodei semiempirice.

Dintre metodele semiempirice, cea mai largă utilizare în chimie o au acelea bazate pe formalismul SCF-LCAO și aplicat electronilor de valență.

Astfel s-a văzut că introducându-se aproximația LCAO prin neglijarea unor termeni în care apar produse de funcții:

$$\psi_\mu(i)\,\psi_\nu(i)\ ;\ (\mu \neq \nu) \qquad 3.20.$$

se pot aduce simplificări considerabile în expresiile mărimilor fizice.

În continuare vor fi prezentate trei clase de aproximații utilizate în cazul luării în considerare a electronilor de valență, pe baza cărora se constituie metode semiempirice.

Metoda NDDO [17-20]. Neglijarea produsului (3.20.) în cazul în care $\psi_\mu(i)$ și $\psi_\nu(i)$ nu aparțin aceluiași atom, constituie baza aproximației NDDO (neglect of diatomic differential overlap, neglijarea acoperirii diferențiale nule):

$$\psi_\mu \bullet \psi_\nu = S_{AB} \bullet \psi_\mu \bullet \psi_\nu \ (\mu \text{ pe A}, \nu \text{ pe B}).$$

Cu această aproximație se reține numai integralele mono- și bicentrice și se poate scrie:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = H_{\mu\nu} + \sum_{B}\sum_{\lambda}^{B}\sum_{\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}\sum_{\lambda}^{A}\sum_{\sigma}^{A} P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma/\nu\lambda);(\mu,\sigma \text{ pe A}), \qquad 3.21.$$

$$F_{\mu\nu}^{AA} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\sum_{\sigma}^{A}\sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma/\nu\lambda).$$

unde:

$$H_{\mu\nu} = (\mu\left|-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{c} Z_c / r_c\right|\nu)$$

Dacă μ și ν sunt pe A, se obișnuiește separarea:

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu\left|Z_B / r_c\right|\nu);(\mu,\nu \text{ pe A}), \qquad 3.22.$$

$$U_{\mu\nu} = (u\left|-\frac{1}{2}\nabla^2 - Z_A / r_A\right|\nu);(\mu,\nu \text{ pe A}), \qquad 3.23.$$

unde $\sum^{A}$ arată că se parcurge suma numai pentru orbitalii atomici de pe atomul A.

Ecuațiile (3.21.) și (3.22.) se simplifică ținând cont de considerațiile de simetrie pentru temenii monocentrici și rezultă:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\mu\lambda) + \sum_{B(\neq A)}\sum_{\lambda}^{B}\sum_{\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma}(\mu\mu/\lambda\sigma),$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda}[3(\mu\nu/\lambda\lambda) - (\mu\mu/\nu\nu)] + \sum_{B(\neq A)}\sum_{\lambda}^{B}\sum_{\sigma}^{B} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu/\lambda\sigma),$$

$$H_{\mu\nu} = -\sum_{B(\neq A)}^{\mu\neq\nu \text{ pe A}} (\mu\left|Z_B / r_B\right|\nu); \quad (\mu\neq\nu \text{ pe A})$$

unde:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

Schema NDDO poate fi privită ca aproximația de ordinul întâi a unui calcul corect într-o bază ortogonală de AO.

Metoda CNDO [17-20]. Dacă neglijarea acoperirii diferențiale $\psi_\mu\psi_\nu = \delta_{\mu\nu} \cdot \psi^2_\mu$ se aplică sistematic (cu excepția lui $H_{\mu\nu}$) se obține

aproximația CNDO (complete neglect differential overlap, neglijarea completă a acoperirii diferențiale). Elementele de matrice necesare rezolvării ecuației lui Roothaan sunt:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu},$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}(\mu\mu/\mu\mu) + \sum_{\chi \neq \mu} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda), \qquad 3.24.$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu/\nu\nu), \qquad 3.25.$$

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|Z_B / r_B|\mu) \ (\mu \text{ pe A}), \qquad 3.26.$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad \mu \neq \nu \text{ pe A}$$

și $U_{\mu\mu}$ rezultă din (3.23.)

Față de ecuațiile (3.21.) - (3.23.) se observă o reducere substanțială a numărului de integrale bicentrice.

Metoda INDO [17-20]. O variantă intermediară între aproximațiile CNDO și NDDO o constituie aproximația INDO (intermediate neglect of differential overlap, neglijarea intermediară a acoperirii diferențiale). Ea acordă o importanță mai mare termenilor monocentrici, reținând în plus față de CNDO toate integralele bielectronice monocentrice, încât:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{A}\sum_{\sigma}^{A} P_{\lambda\sigma}[(\mu\mu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\mu\sigma)] + \sum_{B(\neq A)}\sum_{\lambda}^{B} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda) \qquad 3.27.$$

înlocuiește relația (3.24.) și în locul relației (3.25.) se folosește (când $\mu \neq \nu$ pé A):

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^{A}\sum_{\sigma}^{A} P_{\lambda\sigma}[(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\mu\sigma)] \ (\mu \neq \nu \text{ pe A}). \qquad 3.28.$$

Dacă ψ_μ și ψ_ν sunt pe atomi diferiți atunci se folosește în continuare (3.26.).

Expresiile (3.27.) și (3.28.) se simplifică din considerente de simetrie astfel:

$$F_{\mu\mu}^{AA} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda}[(\mu\mu/\lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\mu\lambda)] + \sum_{B(\neq A)}\sum_{\lambda}^{B} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda),$$

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \frac{1}{2}P_{\mu\nu}[3(\mu\nu/\mu\lambda) - (\mu\mu/\nu\nu)] \ (\mu \neq \nu \text{ pe A})$$

și matricea acoperirilor se asimilează în continuare cu matricea diagonală.

Metoda PPP. În cazul sistemelor de electroni π de regulă nu există decât un orbital atomic pentru fiecare atom. În aceste sisteme de electroni echivalentul metodelor NDDO, INDO și CNDO se confundă rezultând formulele aproximației PPP (după autorii Parr, Pariser și Pople):

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}(\mu\mu/\mu\mu) + \sum_{\chi \neq \mu} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda),$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\mu/\nu\nu) \quad (\mu \neq \nu),$$

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu | Z_B / r_B | \mu) \quad (\mu \text{ pe } A),$$

unde $U_{\mu\mu}$ este dat de (3.23.).

Deoarece formulele se extind fără dificultate și în cazul UHF, ele vor fi date numai pentru aproximația INDO, cu titlu exemplificativ:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}(\mu\lambda/\mu\lambda) - \sum_{B(\neq A)} (\mu | Z_B / r_B | \mu) +$$

$$+ \sum_{B(\neq A)} \sum_{\lambda}^{B} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu/\lambda\lambda),$$

$$F_{\mu\nu} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu})(\mu\nu/\mu\nu) - P_{\mu\nu}(\mu\mu/\nu\nu) \quad (\mu \neq \nu \text{ pe } A),$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - P_{\mu\nu})(\mu\mu/\nu\nu); \quad (\mu \text{ pe } A, \nu \text{ pe } B, A \neq B)$$

în formulele similare pentru $F_{\mu\mu}$, $F_{\mu\nu}$ semnificația simbolurilor este identică cu cea folosită până în prezent.

3.3.1.2. Metoda LCAO

Se știe că în mecanica cuantică, energia E a unui sistem este dată de ecuația:

$$H\psi = E\psi$$

unde H este operatorul energiei totale și ψ este funcția de undă. Pentru aplicații concrete este necesar să se cunoască forma lui H și ψ. În cazul unei molecule funcția de undă devine funcția de undă moleculară ψ_{mol}.

Presupunând că ψ_{mol} poate fi aproximată ca o combinație liniară de orbitale atomice (LCAO) se poate scrie:

$$\psi_{mol} \approx C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

în cazul unei molecule diatomice. În această expresie C_1 și C_2 sunt parametrii ale căror valori se vor determina. Energia „E" se determină în funcție de C_1 și C_2 și energiile orbitalelor atomice. Se va observa mai jos că numărul de orbitale moleculare în metoda LCAO este egal cu numărul de orbitale atomice.

Pentru aflarea energiei se multiplică expresia (3.29.) cu ψ:

$$\psi H\psi = W\psi^2$$

și se înregistrează pe întregul spațiu:

$$\int \psi H\psi \, d\tau = E\int \psi^2 \cdot d\tau$$

Se obține pentru energie expresia:

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

Substituind în această expresie pe ψ (care în cele ce urmează se înțelege ca ψ_{mol}) cu combinația liniară respectivă, se obține:

$$E = \frac{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2) H (C_1\psi_1 + C_2\psi_2) d\tau}{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)^2 d\tau} =$$

$$= \frac{\int (C_1\psi_1 HC_1\psi_1 + C_1\psi_1 HC_2\psi_2 + C_2\psi_2 HC_1\psi_1 + C_2\psi_2 HC_2\psi_2) d\tau}{\int (C_1^2\psi_1^2 + 2C_1C_2\psi_1\psi_2 + C_2^2\psi_2^2) d\tau}$$

În cazul unei molecule diatomice cu atomi identici se poate scrie:

$$\int \psi_1 H\psi_2 d\tau = \int \psi_2 H\psi_1 d\tau$$

Cu următoarele notații:

$$H_{11} = \int \psi_1 H\psi_1 d\tau$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \psi_1 H\psi_2 d\tau = \int \psi_2 H\psi_1 d\tau$$

$$H_{22} = \int \psi_2 H\psi_2 d\tau$$

$$S_{11} = \int \psi_1^2 d\tau$$

$$S_{12} = \int \psi_1 H\psi_2 d\tau$$

$$S_{22} = \int \psi_2^2 d\tau$$

Valoarea energiei „E" se poate scrie:

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22}}$$

Se poate găsi o valoare minimă a energiei folosind metoda variațională. Se obține:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})(2C_1H_{11} + 2C_2H_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} -$$

$$- \frac{(C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + (C_2^2 H_{22})(2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} = 0$$

$$(2C_1H_{11} + 2C_2H_{12}) = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22}}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{11} + C_2^2 S_{22}} (2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})$$

și:

$$C_1H_{11} + C_2H_{12} = E(C_1S_{11} + C_2H_{12})$$

sau

$$C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \qquad (3.31)$$

Procedand în același mod pentru $\partial E/\partial C_2 = 0$ se obține:

$$C_1(H_{11} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \qquad (3.32)$$

Pentru a găsi valorile energiei „E" ale sistemului de ecuații seculare (3.31) (3.32) este necesar să se rezolve determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E\,S_{11} & H_{12} - E\,S_{12} \\ H_{12} - E\,S_{12} & H_{22} - E\,S_{22} \end{vmatrix} = 0 \qquad (3.33)$$

În cazul general în care $\Psi_{mol} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 - \ldots + C_n\Psi_n$ determinantul secular devine:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & \ldots & H_{1n} - S_hE \\ \vdots & & \vdots \\ H_{1n} - S_hE & & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0$$

Un astfel de determinant are o simetrie diagonală (Hermitic) și „n" rădăcini reale:

Integrala: $s_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau$

se numește integrala de suprapunere iar dacă i = j se obține:

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_i d\tau = \int \psi_i^2 d\tau = 1$$

în cazul unor orbitale atomice normale. În acest caz determinantul secular se simplifică:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & \dots & H_{1n}-S_{1n}E \\ \vdots & & \vdots \\ H_{1n}-S_{1n}E & & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (3.34)$$

În cazul în care $i \neq j$ și dacă:

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau = 0$$

atunci Ψ_i și Ψ_j se numesc funcții ortogonale. Într-un sens S_{ij} este o măsură a lipsei de ortogonalitate.

Se observă că cu cât orbitalele atomice Ψ_1 și Ψ_2 se suprapun mai mult, cu atât S_{ij} este mai mare. Pentru acest motiv S_{ij} se mai numește integrala de suprapunere. În aproximația de zero a metodei LCAO integralele S_{ij} se neglijează. În acest caz determinantul secular se simplifică:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & \dots & H_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{1n} & \dots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0$$

Integralele de tipul,

$$H_{ii} = \int \psi_i H \psi_i d\tau = \alpha_{ii}$$

se numesc integrale coulumbiene, iar integralele:

$$H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau = \beta_{ij}$$

se numesc integrale de rezonanță.

Rezolvând determinantul secular (3.33.) se obține:

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES)^2 = 0 \qquad (3.35)$$

Se presupune, în primul rând, că este vorba de o moleculă diatomică pentru care $H_{11} = H_{22}$. În acest caz, ecuația (3.35) devine $H_{11} - E = \pm (H_{12} - ES)$,

sau $E_{1,2} = \dfrac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}$.

Integrala S este mai mică decât unitatea în general. Dacă nucleii sunt la distanță infinită, $S = 0$ și dacă se suprapun, $S = 1$. În consecință, una dintre valoriie energiei este mai mică decât $H_{11} = H_{22}$, pe când cealaltă este mai mare. Soluția cu valoare mai mică se numește energie de legătură „E", pe când cea cu valoare mai mare se numește energie de antilegătură „E". Aceste rezultate se observă sugestiv din figura 3.14.

a) Combinații complexe octaedrice

Ionii metalelor tranziționale folosesc orbitalele „d" pentru formarea legăturilor în ionii complecși. Acești ioni ai metalelor de tranziție utilizează orbitalele de valența nd, (n+1)s și (n+1)p.

Orbitalele moleculare pentru acești complecși se scriu:

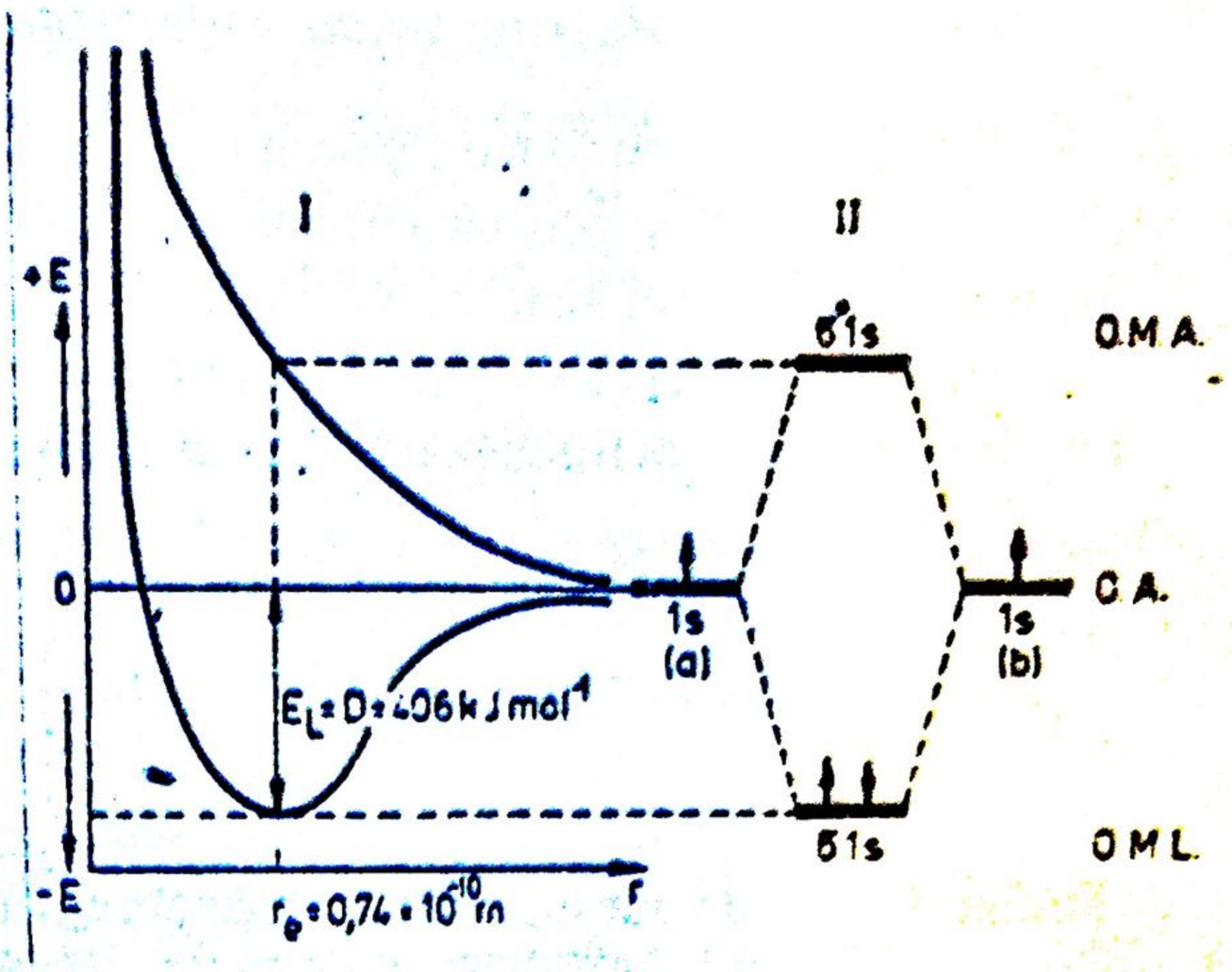


Fig. 3.14. Orbitale de legătură și antilegătură.

$$\psi = N(\psi_M + \lambda\psi_{lig}), \qquad (3.36)$$

unde Ψ_M este un orbital al metalului și Ψ_{lig} este combinație liniară normată a orbitalelor ligandului, λ este coeficientul de amestecare și N constanta de normare:

$$N^2(1 + \lambda^2 + 2\lambda G) = 1 \qquad (3.37)$$

În ecuația (3.37), G este suprapunerea totală a orbitalei metalului cu combinația liniară a orbitalelor ligandului:

$$G = \int \psi_M \psi_{lig}\, d\tau$$

În cele ce urmează, se consideră o combinație complexă octaedrică. Liganzii se leagă de ionul central prin orbitale ns și np. Sistemul de coordonate pentru un complex octaedric se observă în fig. 3.15.

Ținând seama de figura 3.15 este ușor de înțeles formarea orbitalelor moleculare σ și π.

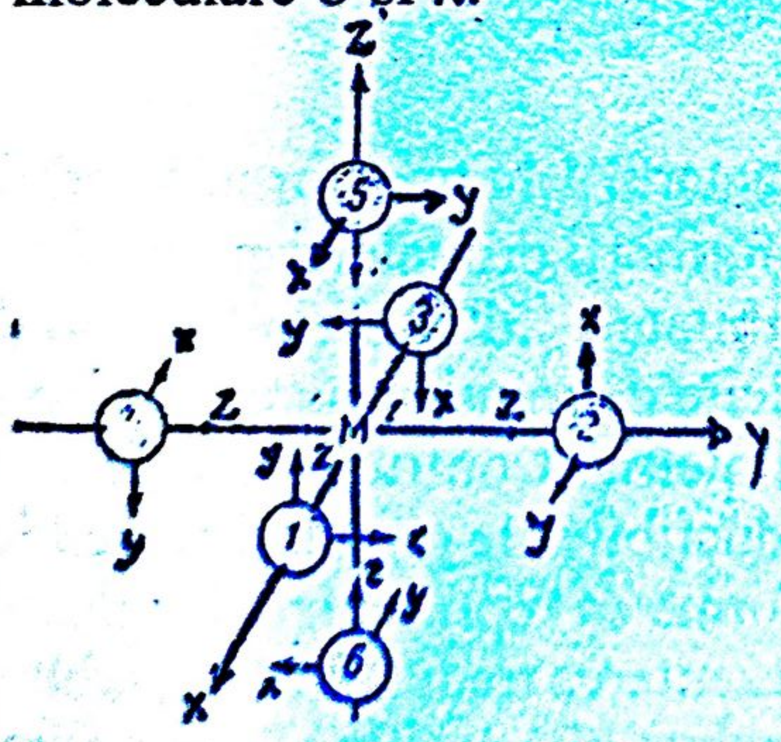


Fig. 3.15. Sistem de coordonate pentru un complex octaedric

Tabelul 3.24.

Caracterele matricilor de transformare.

Orbitale	E	C_3	C_2	C_4	C'_4	i...
(s)	1	1	1	1	1	1
(p_x, p_y, p_z)	3	0	-1	1	-1	-3
$(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$	2	-1	2	0	0	2
(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})	3	0	-1	-1	1	3

Proprictățile de transformare ale orbitalelor ionului central.

Operațiile de simetric ale unui cub, comune cu ale unui octaedru se observă din figura 2.14. Sub acțiunea acestor operații de simetrie, orbitalele 3 d, 4s și 4p ale atomului central se transformă în modul arătat în tabelul 3.24.

Pentru obținerea datelor acestui tabel să considerăm operația C_3. Această operție de rotație acționează asupra axelor carteziene astfel:

$$C_3\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ z \\ x \end{pmatrix}$$

Ținând seama de acest rezultat, se poate scrie:

$$C_3(S) = (S), C_3 \begin{bmatrix} p_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix}$$

$$C_3 \begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{x^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & +\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{bmatrix}$$

Se observă din relațiile de mai sus caracterul 1 la transformării orbitalei „s" sub acțiunea rotației, caracterul 0 al transformării orbitalelor p_x, p_y și p_z sub acțiunea rotației. Se mai observă faptul că orbitalele „d" se scindează în două grupe al căror caracter se poate citi din matricile de transformare. În mod analog, se pot găsi caracterele altor operații de simetrie. Confruntând tabelul 3.24 cu sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric 0_h, se constată următoarele orbitale „s" se transformă ca reprezentarea ireductibilă a_{1g}, orbitalele p_x, p_y și p_z se transformă ca reprezentarea ireductibilă t_{1u}, orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} se transformă ca reprezentarea ireductibilă e_g și în sfârșit orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_yz se transformă ca reprezentarea t_{2g}.

Proprietățile de simetrie ale orbitalelor liganzilor. Din figura 3.15 rezultă faptul că orbitalele liganzilor ns și np_z formează legături σ iar orbitalele np_x și np_y formează legături π. Deoarece orbitalele ns și np_z se transformă în același mod, se pot constitui combinații liniare ale orbitalelor liganzilor care formează legături σ:

$$\sigma_{lig} = \alpha\psi(s) + \sqrt{1-\alpha^2}\psi(p_z)$$

Cele șase orbitale σ ale liganzilor se comportă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului octaedric în modul arătat în tabelul 3.25. Reducerea acestei reprezentări după sistemul de caractere al reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric 0_h duce la următorul rezultat:

$$\Gamma\sigma_{(lig)} = a_{1g} + t_{1u} + e_g.$$

Tabelul 3.25.

Comportarea orbitalelor σ_{lig} sub acțiunea operațiilor grupului 0_h

E	C_3	C_2	C_4	C'_2	i	S_6	σ_h	S_4	σ_d
6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

Orbitale moleculare. Orbitala moleculară total simetrică $\sigma(a_{1g})$ a liganzilor se poate scrie astfel:

$$\sigma(a_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

Această combinație liniară a orbitalelor liganzilor este normată. Se neglijează suprapunerea între cele șase orbitale σ. Funcția de undă moleculară $\Psi(a_{1g})$ completă este:

$$\psi(a_{1g}) = C_1(4s) + C_2\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6),$$

Ținând seama de faptul că orbitalele „p" își schimbă semnul sub acțiunea inversiei în centru, extensia orbitalelor metalului către liganzi duce la funcțiile:

$$\psi(p_x) = C_3(4p_x) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\psi(p_y) = C_3(4p_y) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\psi(p_z) = C_3(4p_z) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$$

Se observă că orbitalele „p" ale ionului central și combinațiile liniare ale orbitalelor σ ale liganzilor, se urmează unele pe altele sub acțiunea operațiilor de simetrie.

Prin extinderea orbitalei $d_{x^2-y^2}$ a ionului central la liganzi, se obține combinația liniară:

$$\psi(d_{x^2-y^2}) = C_5(3d_{x^2-y^2}) + C_6\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4).$$

Prin acțiunea unei rotații de ordinul al treilea asupra acestei orbitale se obține:

$$C_3\psi(d_{x^2-y^2}) = C_5(-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{\sqrt{3}}{2}d_{z^2}) + C_6\frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_5 + \sigma_4 - \sigma_6) =$$

$$= -\frac{1}{2}[C_5 d_{x^2-y^2} + C_6\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)] -$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{2}[C_5 d_{z^2} + C_6\frac{i}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)].$$

Aceste două combinații liniare de orbitale moleculare sunt cele care se transformă ca reprezentarea e_g. Unele orbitale ale liganzilor pot forma legături π. Se observă că orbitala moleculară $\Psi(d_{xz})$ este:

$$\psi(d_{xz}) = C_7(d_{xz}) + C_8\frac{1}{2}(y_1 + x_5 + x_3 + y_6)$$

Celelalte orbitale moleculare $\Psi(d_{yz})$ și $\Psi(d_{xy})$ se obțin folosind operatorul C_3.

Comportarea orbitalelor p ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie ale octaedrului se observă în tabelul 3.26. Reducerea acestor caractere după caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului octaedric, arată că orbitalele p ale liganzilor se comportă ca reprezentările ireductibile t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} și t_{2u}. S-a arătat mai sus modul în care se găsesc orbitalele moleculare care se transformă ca reprezentările t_{2g} și t_{1u} (tabelul 3.24). În cele ce urmează, se caută combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor de tipul t_{1g} și t_{2u}. Nu există orbitale ale metalului cu aceste simetrii. În consecință orbitalele t_{1g} și t_{2u} sunt orbitale de nelegătură în ionul complex.

Combinațiile liniare ale orbitalelor liganzilor de tip t_{1g} și t_{2u} se găsesc observând că în tabele de caractere ale grupului O_h, caracterul sub C_2 este -1

Tabelul 3.26

Comportarea orbitalelor π ale liganzilor sub acțiunea operațiilor de simetrie ale octaedrului

E	C	C_2	C_4	C'_2	i	S_6	σ_h	S_4	σ_d
12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

pentru t_1 și 1 pentru t_2. Aceasta înseamnă că, toate caracterele corespunzătoare reprezentării t_{2g} trec în cele corespunzătoare lui t_{1g} prin schimbarea alternativă a unor semne:

$$t_{1g} = \begin{cases} y_1 - x_5 + x_3 - y_6 \\ x_2 - y_5 + y_4 - x_6 \\ x_1 - y_2 + y_3 - x_4 \end{cases}$$

În mod analog, orbitalele t_{2u} se obțin din t_{1u} prin schimbarea alternativă a unor semne:

$$t_{2u} = \begin{cases} +y_2 + x_5 - x_4 - y_6 \\ +x_1 + y_5 - y_3 - x_6 \\ +y_1 + x_2 - x_3 - y_4 \end{cases}$$

Combinațiile liniare ale liganzilor și orbitalele metalului normate pentru un complex octaedric, clasificate după tipurile de legături σ și π sunt date în tabelul 3.27.

Tabelul 3.27.

Orbitale moleculare ale metalului și liganzilor pentru un complex octaedric

Reprezentări	Orbitale metalice	Combinații liniare ale liganzilor
a_{1g}	s	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$
e_g	$2x^2 - x^2 - y^2$	$2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$
	$x^2 - y^2$	$\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$
t_{2g}	xz	$y_1 + x_5 + x_3 + y_6$
	yz	$x_2 + y_5 + y_4 + x_6$
	xy	$x_1 + y_2 + y_3 + x_4$
t_{1g}	x	$\sigma_1 - \sigma_2$
		$y_2 + x_5 - x_4 - y_6$
	y	$\sigma_2 - \sigma_4$
		$x_1 + y_5 - y_3 - x_6$
	z	$\sigma_5 - \sigma_6$
		$y_1 - x_2 - x_3 - y_4$

Schema nivelelor energetice. Pentru a aproxima energiile orbitalelor moleculare, este necesar să se rezolve ecuațiile seculare, de tipul:

$$| H_{ij} - EG_{ij} | = 0$$

Există câte o ecuație seculară pentru ficcare tip de orbitală. În consecință se vor rezolva ecuații seculare pentru orbitale de tipul a_{1g}, e_g, t_{2g} și t_{1u} în cazul unui complex octaedric O_h. Rezolvând aceste ecuații seculare se obțin nivelele energetice pentru complecșii octaedrici din fig. 3.16. Pentru astfel de complecși există 36 + n electroni de plasat în orbitalele moleculare (șase de la fiecare ligand și n de la atomul central). Pentru a exemplifica, se scrie configurația electronică a unui complex octaedric $[TiF_6]^{3-}$: $[a_{1g}\sigma^b]^2 [e_g(\sigma^b)]^4 [t_{1u}(\sigma^b)]^6 [t_{2g}(\pi^b)]^6$ • $[t_{1u}(\pi)]^6 [t_{2u}(\pi)]^6 [t_{1g}(\pi)]^6 [t_{2g}(\pi^*)]^1$.

În acest caz, ionul Ti^{3+} contribuie cu un electron 3d care ocupă orbitala moleculară t_{2g} (π^*). Cea mai joasă stare excitată a ionului TiF_6^{3-} cere promovarea unui electron din orbitala moleculară t_{2g} (π^*) în orbitala $e_g(\sigma^*)$. Distanța dintre aceste nivele se notează cu Δ sau $10\,D_q$. În cazul $(TiF_6)^{3-}$ se obține o bandă de absorbție slabă între 5 000 - 7 000 Å datorită interdicției de paritate din care se

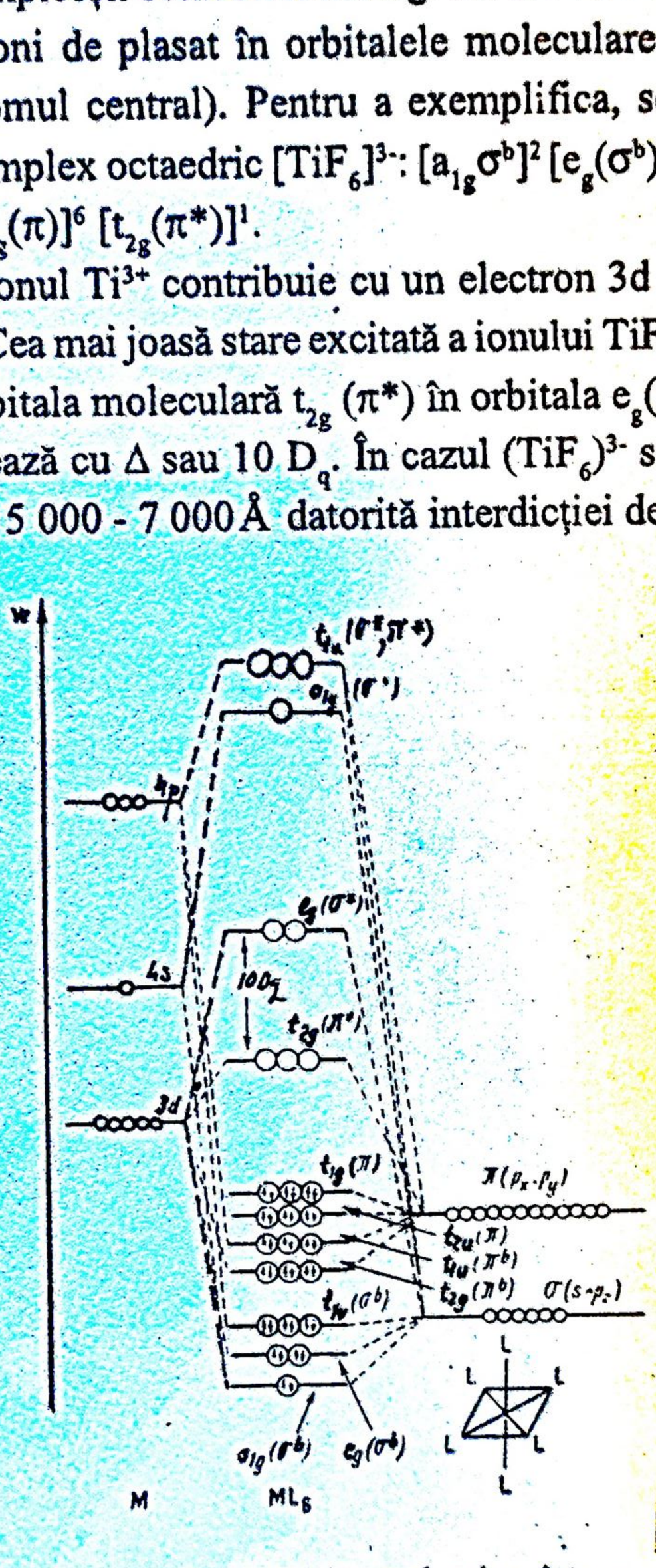


Fig. 3.16. Nivele energetice ale orbitalelor moleculare într-un complex octaedric

calculează $\Delta \cong 17\,000\ cm^{-1}$. Alte stări excitate se obțin prin promovarea unui electron din orbitala moleculară de legătură sau de nelegătură în orbitalele moleculare $t_{2g}(\pi^*)$ sau $e_g(\sigma^*)$. Se observă din figura 3.16 că orbitalele $t_{1g}(\pi)$ și $t_{2u}(\pi)$ nu se combină cu alte orbitale ale metalului, deoarece metalul nu prezintă orbitale de această simetrie. Pentru acest motiv cele două orbitale se numesc de nelegătură.

Deoarece orbitalele moleculare de legătură și nelegătură sunt de obicei localizate pe liganzi și orbitalele $t_{2g}(\pi^*)$ și $e_g(\sigma^*)$ sunt de obicei localizate pe metal, tipul de tranziție indicat mai sus este cunoscut sub numele de transfer de sarcină de la ligand la metal. O astfel de bandă, în cazul $[TiF_6]^{3-}$, apare la aproximativ $50\,000\ cm^{-1}$.

Există o serie de combinații complexe la care stările excitate cele mai joase apar în urma unui transfer al unui electron de pe o orbitală a metalului pe o orbitală plasată pe liganzi. În acest caz, este vorba de un transfer de sarcină $M \rightarrow L$. Astfel de benzi apar în combinații complexe cu liganzii: NO, CO, CN^- care posedă orbitale stabile π^*.

Integralele de suprapunere. În ecuațiile seculare intervine în primul rand integrala de suprapunere, G, a orbitalelor metalului cu ale liganzilor, numită integrala de suprapunere grupală.

$$G = \int \psi_M \psi_L d\tau$$

unde Ψ_M este o orbitală normată a metalului și Ψ_L este o combinație liniară normată a orbitalelor liganzilor. Integrala de suprapunere între doi atomi „a" și „b" se notează în general astfel:

$$S(a,b) = \int \psi_a \psi_b d\tau$$

Pentru complecșii octaedrici există câteva integrale de suprapunere standard, dintre care unele se observă în figura 3.17. Reducerea integralelor grupale la integrale standard de suprapunere pentru complecșii octaedrici se face după relațiile:

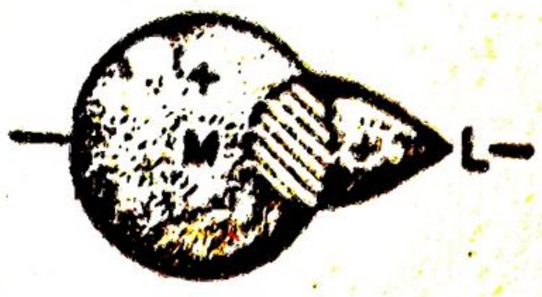
$$G[(a_{1g}(G)] = \int 4s \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)d\tau =$$

$$= \frac{6}{\sqrt{6}} S(\sigma, 4s) = \sqrt{6} S(\sigma, 4s).$$

$S(s,s)$

$S(p_x,p_x)$

$S(d_{xy},d_{xy})$



$S(\sigma,s)$

$S(\sigma,p_\sigma)$

$S(\sigma,d_{xy})$

Fig. 3.17. Integralele de suprapunere standard.

$$G[e_g(\sigma)] = \int 3d_{z^2}\,\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)d\tau =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2+2+2)S(\tau,3d_\sigma) = \sqrt{3}(\sigma,3d\sigma) =$$

$$= \int 3d_{x^2-y^2}\,\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)d\tau$$

$$G[t_{1g}(\sigma)] = \int 4p_z\,\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)d\tau = 2S(\sigma,4p_\sigma) = \int 4p_y\,\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4) =$$

$$= \int 4p_z\,\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)d\tau$$

$$G[t_{2g}(\pi)] = \int 3d_{xz}\,\frac{1}{2}(y_1 + x_5 + x_3 + y_6)d\tau = 2S(p_\pi,3d_\pi) =$$

$$= \int 3d_{yz}\,\frac{1}{2}(x_2 + y_5 + y_4 + x_6)d\tau = \int 3d_{xy}\,\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + y_3 + x_4)d\tau$$

$$G[t_{1u}(\pi)] = \int 4p_x \frac{1}{2}(y_2 - x_5 - x_4 - y_6)d\tau = 2S(p_\pi, 4p_\pi) =$$

$$= \int 4p_{y'} \frac{1}{2}(x_1 + y_5 - y_3 - x_6)d\tau = \int 4p_z \frac{1}{2}(y_1 + x_2 - x_3 - y_4)d\tau.$$

Suprapunerea ligand-ligand. Funcțiile din tabelul 3.27. neglijează suprapunerea ligand-ligand. Se ia în considerare suprapunerea ligand-ligand prin normarea orbitalelor de valență ale ligandului. Se consideră în acest sens orbitala liganzilor A_{1g} din tabelul 3.27:

$$\frac{1}{6}\int(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)^2 d\tau = \int \frac{1}{6}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2 +$$

$$+2\sigma_1\sigma_2 + 2\sigma_1\sigma_3 + 2\sigma_1\sigma_4 + 2\sigma_1\sigma_5 + 2\sigma_1\sigma_6 + 2\sigma_2\sigma_3 + 2\sigma_2\sigma_4 + 2\sigma_2\sigma_5 + 2\sigma_2\sigma_6 +$$

$$+2\sigma_3\sigma_4 + 2\sigma_3\sigma_5 + 2\sigma_3\sigma_6 + 2\sigma_4\sigma_5 + 2\sigma_4\sigma_6 + 2\sigma_5\sigma_6)d\tau =$$

$$= \frac{1}{6}[6 + 6S(\sigma_L, \sigma_L; 2R)] = 1 + S(\sigma_L, \sigma_L; 2R).$$

unde $S(\sigma_L, \sigma_L, 2R)$ înseamnă suprapunerea celor două funcții σ ale liganzilor la distanța 2R (R este distanța metal-ligand). Corecțiile pentru suprapunerile ligand-ligand sunt date în tabelul 3.28.

Tabelul 3.28.

Corecția de suprapunere ligand-ligand pentru simetria octaedrică

Reprezentare	Funcția ligantului	Factorul de corecție N_i
A_{1g}	$z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6$	$[1+S(\sigma_L,\sigma_L;2R)+2S(\sigma_L,\sigma_L;\sqrt{2}R)+$ $+2S(\pi_L,\pi_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$
E_g	$z_1-z_2+z_3-z_4$	$[1+S(\sigma_L,\sigma_L;2R)-S(\sigma_L,\sigma_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{1g}	$x_2-y_5+y_4-x_6$	$[1-S(\sigma_L,\sigma_L;2R)-S(\sigma_L,\sigma_L;\sqrt{2}R)-$ $-S(\pi_L,\pi_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{2g}	$y_1+x_5+x_3+y_6$	$[1-S(\pi_L,\pi_L;2R)+S(\sigma_L,\sigma_L;\sqrt{2}R)+$ $+S(\pi_L,\pi_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{1u}	z_1-z_3	$[1-S(\sigma_L,\sigma_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$
	$y_2+x_5-x_4-y_6$	$[1+S(\pi_L,\pi_L;2R)+2S(\pi_L,\pi_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$
T_{2u}	$y_2-x_5-x_4+y_6$	$[1+S(\pi_L,\pi_L;2R)-2S(\pi_L,\pi_L;\sqrt{2}R)]^{-1/2}$

În consecință funcțiile din tabelul 3.27 trebuie multiplicate cu factori de corecție N_i spre a ține seama de suprapunerea ligand-ligand, adică să fie corect normate.

Aplicații. În cele ce urmează se aplică discuția de mai sus la calculul nivelelor energetice ale ionului $[CrF_6]^{3-}$. În acest scop se utilizează orbitalele de valență 3d, 4s și 4p ale cromului, precum și funcțiile 2p ale fluorului. Dacă s-ar utiliza ca bază de funcții, funcțiile (2s, 2p) ale fluorului, s-ar obține o valoare Δ prea mare. Distanța R(Cr-F) = 1,93 Å. Integralele de suprapunere grupală pentru un compus octaedric, cu valorile lor adaptate acestui caz, sunt date de tabelul 3.29.

Tabelul 3.29

Integralele de suprapumnere grupale octaedrice

Reprezentare	Integrala
A_{1g}	$G_{A_{1g}}(s, \sigma_L) = 6N_{A_{1g}(\sigma_L)}[S(s_M, \sigma_L; R)]$
E_g	$G_{E_g}(d_\sigma, \sigma_L) = 6N_{E_g(\sigma_L)}[S(d_\sigma, \sigma_L; R)]$
T_{2g}	$G_{T_{2g}}(d_\pi, \pi_L) = 4N_{T_{2g}(\pi_L)}[S(d_\pi, \pi_L; R)]$
T_{1u}	$G_{T_{1u}}(P_\sigma, \sigma_L) = 2N_{T_{1u}(\sigma_L)}[S(p_\sigma, \sigma_L; R)]$
	$G_{T_{1u}}(P_\pi, \pi_L) = 4N_{T_{1u}(\pi_L)}[S(P_\pi, \pi_L); R)]$

Pentru calculul integralelor se utilizează tabelul 3.30, în care sunt date energiile de ionizare ale stărilor de valență (VSIE) cu care se calculează funcțiile VSIE ale cromului din tabelul 3.31. Energiile sunt date în mii de cm^{-1}.

Datele din aceste tabele se obțin prin combinarea valorilor, W_{av}, ale celor două configurații considerate. Valoarea W_{av} este media ponderată a energiei termenilor ce apar dintr-o configurație relativă la starea fundamentală a atomului sau ionului. factorul ponderal este egal cu degenerescența totală (spin x orbitală) a termenului. De exemplu $W_{av}(p^2) = \frac{1}{15}[9W(^3P) + 5W(^1D) + W(^1S)]$.

Valorile VSIE au fost regularizate prin suprapunerea datelor, disponibile de-a lungul seriei de tranziție, metodei celor mai mici pătrate pentru o sarcină dată și caracter „s" sau „p". Ajustraea este pătratică dacă nu sunt absente sau omise mai mult decât două valori VSIE, altfel este liniară. Parametrii de ajustare A, B și C din relația $VSIE = A(n-3)^2 + B(n-3) + C$ se dau ca în deviațiile standard de la o linie dreaptă.

Tabelul 3.30

Energiile de ionizare ale stărilor de valență

3d VSIE

		q =												
		0 → +1					+1 → +2			+2 → +3				
Atom	n	$3d^n$	$3d^{n-1}$	4s	$3d^{n-1}$	4p	$3d^{n-1}$	$3d^{n-2}$	4s	$3d^{n-2}$	4p	$3d^{n-2}$	$3d^{n-3}$	4s
Ca	2	(18,7)	(30,2)		(44,3)		(84,2)	(117,2)		(125,7)				
Se	3	23,2	37,5		49,7		95,0	129,2		138,3		204,7		
Ti	4	27,4	44,6		55,4		105,4	140,9		150,6		217,6	274,1	
V	5	31,4	51,4		61,4		(115,2)	(152,4)		(162,7)		230,6	281,4	
Cr	6	35,1	57,9		67,7		124,6	163,6		174,4		243,6	288,8	
Mn	7	38,6	64,1		74,3		133,5	174,6		(185,8)		256,6	296,1	
Fe	8	41,9	70,0		81,2		141,9	185,3		196,9		(269,5)		
Co	9	44,8	75,6		88,4		149,8	195,7		207,9		(282,5)		
Ni	10	47,6	80,9		95,9		157,3	205,8		218,3		(295,4)		
Cu	11		86,0		103,7		164,3	215,7		228,5		(308,4)		
Zn	12							225,4		238,5		321,4		
Deviație standard														
		1,4	0,8		1,8		0,7	1,1		1,4		3,3	6,8	
A		-0,13	-0,15		0,15		-0,24	-0,13		-0,15				
B		4,4	7,2		5,5		10,6	11,9		12,5		13,0	7,4	
C		23,2	37,5		49,7		95,0	129,2		138,3				

4s VSIE

		q =						
		0 → +1			+1 → +2		+2 → −3	
Atom	n	$d^{n-1}s$	$d^{n-2}s^2$	$d^{n-2}sp$	$d^{n-2}s$	$d^{n-3}s^2$	$d^{n-3}sp$	$d^{n-3}s$
Ca	2	(43,4)	(50,1)	(55,1)	(96,8)	(109,1)		
Se	3	46,1	53,8	60,8	102,6	117,4	123,8	179,6
Ti	4	48,6	57,2	66,0	108,3	125,0	130,3	186,6
V	5	51,0	60,4	(70,6)	113,7	(131,9)	(136,7)	193,5
Cr	6	53,2	63,3	74,7	118,8	138,2	(143,2)	200,5
Mn	7	55,3	65,9	78,3	123,8	143,8	(149,7)	207,5
Fe	8	57,3	68,3	81,4	128,5	148,7	156,1	(214,4)
Co	9	59,1	70,5	84,0	133,0	153,0	(162,6)	(221,4)
Ni	10	60,8	72,3	86,0	137,2	(156,7)	169,0	(228,3)
Cu	11	62,3	74,0	87,6	141,2	159,7	175,5	(235,3)
Zn	12		75,3	88,6	145,0	162,0	182,0	242,3
Deviație standard								
		0,8	0,8	1,4	1,7	4,7	2,8	5,7
A		-0,07	-0,13	-0,26	-0,12	-0,33		
B		2,6	3,55	5,4	5,75	7,9	6,5	7,0
C		46,1	53,8	60,8	102,6	117,4		

		q =						
		0 → +1			+1 → +2		+2 → +3	
Atom	n	$d^{n-1}s$	$d^{n-2}s^2$	$d^{n-2}sp$	$d^{n-2}s$	$d^{n-3}s^2$	$d^{n-3}sp$	$d^{n-3}s$
Ca	2	(25.3)		(29.1)	(71.8)	(89,3)		
Se	3	26.1	34.9	31.9	74,9		87.5	140.2
Ti	4	26.9	35.9	34.4	77.8		91.1	144.3
V	5	27.7	(36.8)	36,4	80,6		94,7	(148,4)
Cr	6	28.4	(37,8)	38,1	83.2		(98,2)	152.2
Mn	7	29.2	38.8	39,4	85,7		101,8	156,6
Fe	8	29.9	(39,7)	40.3,	88,0		105,4	(160,7)
Co	9	30,7	(40,7)	40.8	90,2		(109,0)	(164,8)
Ni	10	31.4	(41,6)	40,9	90,2		(112,6)	(168,9)
Cu	11	32,1	(42,6)	40,6	94,1		116.2	(173,0)
Zn	12		43,5	39,9	95,9		119,8	177.1
Deviaţie standard								
		1.1	1,9	2,1	1,7		3,4	3,0
A		-0.01		-0,19	-0,07			
B		0,8	1,0	2,6	3,0		3,6	4,1
C		26.1		31.9	74,9			

Tabelul 3.31

Funcţiile VSIE ale cromului

VSIE	Configuraţia iniţială	A	B	C
d	d^n	14,75	74,75	35,1
d	$d^{n-1}s$	9,75	95,95	57,9
d	$d^{n-1}p$	9,75	96,95	67,7
s	$d^{n-1}s$	8,05	57,55	53,2
s	$d^{n-2}s^2$	8,05	66,85	63,3
s	$d^{n-2}sp$	8,05	60,45	74,7
p	$d^{n-1}p$	7,25	47,55	28,4
p	$d^{n-2}p^2$	7,25	52,85	37,8
p	$d^{n-2}sp$	7,25	52,85	38.1

Tabelul 3.32

Energiile de ionizare orbitale

Atom	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
H	110						
He	198						
Li		44					
Be		75					

Continuare Tabelul 3.32

Atom	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
B		113	67				
C		157	86				
N		206	106				
O		261	128				
F		374	151				
Ne		391	174				
Na				42			
Mg				62			
Al				91	48		
Si				121	63		
P				151	82		
S				167	94		
Cl				204	111		
Ar				236	128		
K						35	
Ca						49	
Zn						76	
Ga						102	48
Ge						126	61
As						142	73
Se						168	87
Br						194	101
Kr						222	115

Atom	$3d^{n-1}$	$4s \rightarrow 3d^{n-2}$ 3d	4s	$3d^{n-1}$	$4s \rightarrow 3d^{n-1}$ 4s	$3d^{n-1}$	$4p \rightarrow 3d^{n-1}$ 4p
Se		38			46		26
Ti		45			49		27
V		51			51		28
Cr		58			53		28
Mn		64			55		29
Fe		70			57		30
Co		76			59		31
Ni		81			61		31
Cu		86			62		32

Pentru atomul de fluor cu orbitala 2p se obțin curbele VSIE din tabelul 3,32 cu valorile VSIE ale atomului neutru. Integralele coulombiene se corectează pentru suprapunerea liganzilor:

$$H_{ii} = aH'_{ii}$$

Integralele coulombiene H'_{ii} în mii de cm^{-1} cu valoruile sarcinii pe atomul de crom q = 3 - d - s - p = 0,7733, s = 0,2128 și p = 0,2833 sunt:

Pentru crom

$H_{3d, 3d} = -122,7$

$H_{4s, 4s} = -95,6$

$H_{4p, 4p} = -62,5$

Pentru fluor

$H_{2p\sigma, 2p\sigma} = -160,4$

$H_{2p\pi, 2p\pi} = -150,4$

Din spectrele de transfer de sarcină, rezultă că $H_{\sigma\sigma}$ este cu circa 10 000 cm^{-1} mai stabil decât $H_{\pi\pi}$. Deci $2p_{\pi} = 2p_{\tau} + 10{,}000\ cm^{-1}$ pentru fluor. Factorii de corecție „a", ai integralelor coulombiene sunt dați în tabelul 3.33.

Tabelul 3.33

Factorii de corecție „a"

Γ	Orbitala	„a"		Orbitala	„a"
A_{1g}	4s	1,000	T_{1g}	$2p_{\pi}$	0,9682
	$2p_{\sigma}$	1,059			
E_g	3d	1,000	T_{2u}	$2p_{\pi}$	0,9917
	$2p_{\sigma}$	0,9705			
T_{1u}	4p	1.000	T_{2g}	3d	1.000
	$2p_{\sigma}$	0,9981		$2p_{\pi}$	1,030
	$2p_{\pi}$	1,009			

Rezultatele finale ale calculului sunt continue în tabelul 3.34 pe baza cărora se poate trasa o diagramă energetică în acord cu succesiunea nivelelor din figura 3.16. De această dată nivelele energetice au poziții precise în scara energiei. Una dintre ecuațiile seculare dată ca exemplu este cea care se referă la reprezentarea Eg:

$$\begin{vmatrix} & d & \sigma \\ d & (-122{,}68\text{-}W) & (-65{,}12\text{-}02321\ W) \\ \sigma & (-65{,}12\text{-}0{,}3221\ W) & (-155{,}67\ -\ W) \end{vmatrix} = 0$$

Se observă valorile integralelor coulombiene și de schimb date mai sus. Rădăcinile acestei ecuații sunt:

$E_1 = -169{,}73\ \ 1000\ cm^{-1}$ și $E_2 = -92{,}52\ \ 1000\ cm^{-1}$

Orbitalele moleculare ale ionului $[CrF_6]^{3-}$ se pot observa în tabelul 3.35. În aceste calcule se consideră sarcina cromului q = 0,7733 și configurația - H'_{ss}

Tabelul 3.34

Nivelele energetice ale ionului $[CrF6]^{3-}$

Energie	Γ	Degenerare	Electroni în stare fundamentală
-174,68	$1a_{1g}$	1	2
-169,73	$1e_g$	2	4
-163,48	$1t_{2g}$	3	6
-162,86	$1t_{1u}$	3	6
-150,06	$2t_{1u}$	3	6
-149,15	t_{2u}	3	6
-145,62	t_{1g}	3	6
-105,93	$2t_{2g}$	3	3
- 92,52	$2e_g$	2	0
- 73,12	$2a_{1g}$	1	0
- 43,05	$3t_{1u}$	3	0

Tabelul 3.35

Orbitale moleculare ale $[CrF6]^{3-}$

Reprezentare	Valoare proprie	Vectorii proprii		
a_{1g}	-174,68	0,2260(4s)		0,9156($2p_\sigma$)
e_g	-169,73	0,4387(3d)		0,8026($2p_\sigma$)
t_{1g}	-145,62			1,000($2p_\pi$)
t_{1u}	-162,86	0,0826(4p)	0,8664($2p_\sigma$)	0,4240)$2p_\pi$)
	-150,06	-0,0809(4p)	0,4905($2p_\sigma$)	-0,8070($2p_\pi$)
t_{2g}	-163,48	0,3917(3d)		0,8549($2p_\pi$)
t_{2u}	-149,15			1,000($2p_\pi$)

cromului: $d^{4,7306}\ s^{0,2128}\ p^{0,2833}$. Valoarea parametrului Δ calculată pentru $[CrF_6]^{3-}$ este circa 13 400 cm^{-1} pe când valoarea experimentală este 15 200 cm^{-1}.

Separarea între nivelele t_{2u} și t_{2g} este de circa 43 200 cm^{-1}. Prima bandă cu transfer de sarcină L → M în ionul $[CrF_6]^{3-}$ corespunde probabil unei energii mai mari decât cea calculată.

Calculul integralelor H'_{ii}. Pentru a calcula aceste integrale în mii cm^{-1} din curbele VSIE se presupune că sarcina cromului este g = 3-d-s-p = 0,7733. Configurația cromului este $d^{(3-s-p-g)}s^sp^p$. Cu aceste notații se folosesc ecuațiile:

$$-H'_{dd} = (dVSIE) = (1 - s - p)(dVSIE: d^n) + s(dVSIE: d^{n-1}s) + p(dVSIE: d^{n-1}p)$$

$$H_{dd} = (sVSIE) = (2 - s - p)(sVSIE: d^{n-1}s) + (s-1)(sVSIE: d^{n-2}s^2) + + p(sVSIE: d^{n-2}sp)$$

$$- H_{pp} = (pVSIE) = (2 - s - p)(pVSIE: d^{n-1}p) + (p - 1)(pVSIE): d^{n-2}p^2 + + s(pVSIE: d^{n-2}sp).$$

Sarcina selfconsistentă și valorile configurației în acest caz sunt:

$$g = 0,7733,\ s = 0,2128 \text{ și } p = 0,2833$$

Aplicând prima formulă se obține:

$$- H_{dd} = (1 - 0.2128 - 0.2833)(48,92) + 0,2128(137,61) + + 0,2833(148,19) = - 122,7$$

b) Combinații complexe tetraedrice

Un număr mare de combinații complexe posedă o simetrie tetraedrică. Dintre acestea se pot cita ionii PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, MnO_4^-, $Ni(CO)_4$ etc. Sistemul de coordonate pentru un astfel de compus se observă în figura 3.18.

În ceie ce urmează, se iau în considerare orbitalele 3d, 4s și 4p ale atomului central și orbitalele „s" și „p" ale liganzilor.

Tabelul 3.36.

Orbitale de legătură T_d

Număr de coordinație	Stereochimie	Orbitale pentru legături σ	Orbitale pentru legături π
2	Liniar	s, p_z	p_x, p_y
		d_{z^2}, p_x	d_{xz}, d_{yz}
3	Plan Triunghi echilateral	s, p_x, p_y	p_z
		d_{z^2}, p_x, p_y	d_{xz}, d_{yz}
4	Plan pătrat	$d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y	p_z
		$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, p_x, p_y	d_{xz}, d_{yz}
	Tetraedric	s, p_x, p_y, p_z	p_x, p_y, p_z
		s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
5	Bipiramida trigonală	s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}	p_x, p_y, p_z
			d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
6	Octaedru	s, p_x, p_y, p_z	p_x, p_y, p_z
		$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
8	Cub	s, p_x, p_y, p_z	p_x, p_y, p_z
		d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, f_{xyz}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
			$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Din tabelul 3.36. se poate observa care orbitale se pot folosi pentru a descrie legături în complecși cu o anumită simetrie.

Aplicarea teoriei grupurilor arată că orbitalele care formează legături σ se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie ale grupului T_d ca și reprezentările ireductibile A_1 și T_2, pe când orbitalele electronilor „d" și „s" se transformă ca reprezentările T_2, E și, respectiv, A_1. Orbitalele moleculare și proprietățile lor de simetrie sunt trecute în tabelul 3.37.

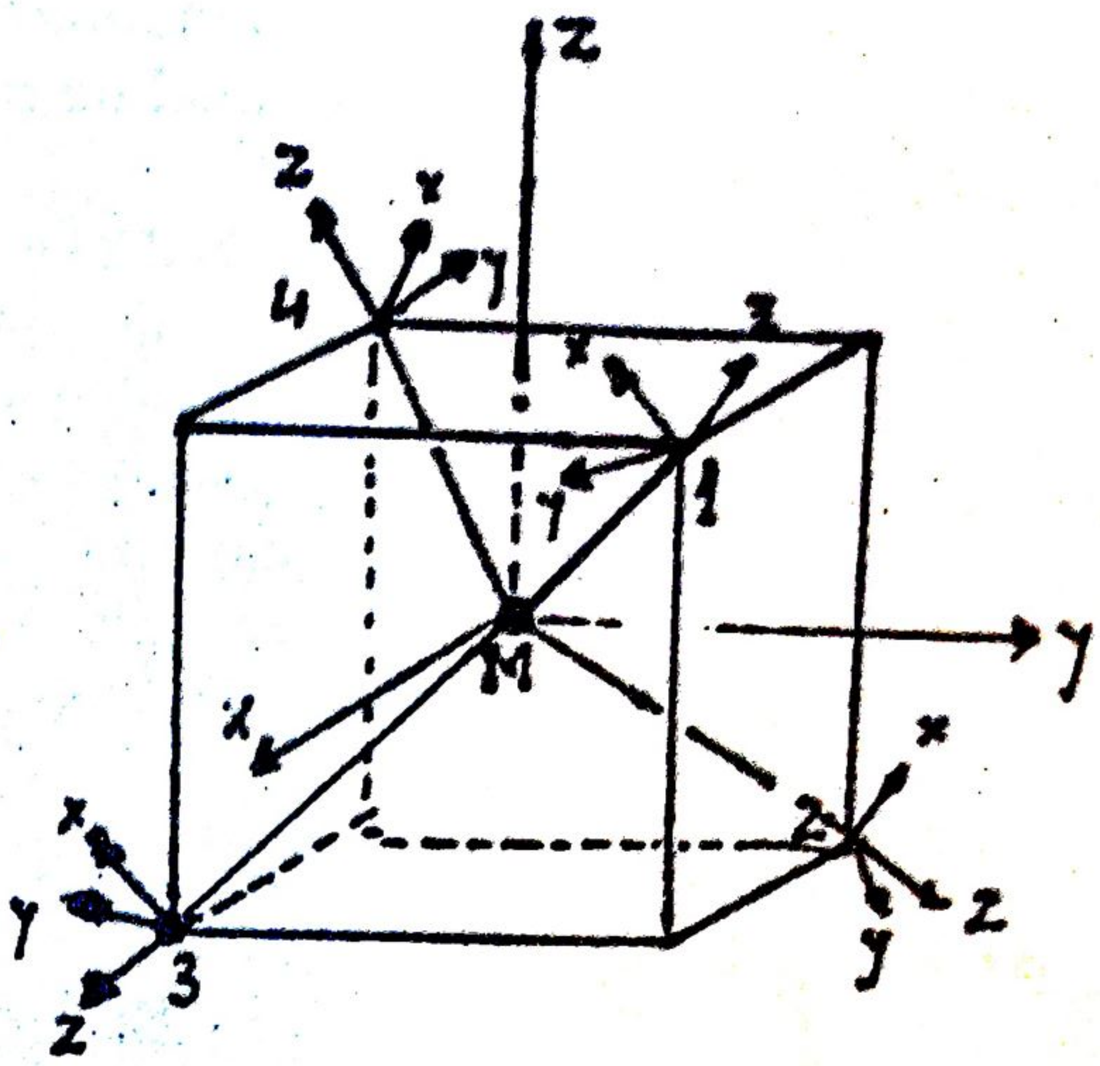


Fig. 3.18. Sistemul de coordonate ale unui complex tetraedric.

Tabelul 3.37.

Orbitale moleculare pentru molecule aparținând grupului T_d

Reprezentarea ireductibilă	Orbitalele metalului	Orbitalele ligandului
A_1	s	$1/2(s_1 + s_2 + s_3 + s_4), 1/2(p_{z_2} + p_{z_3} + p_{z_4} + p_{z_1})$
E	d_{z^2}	$1/2(p_{x_1} - p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4})$
	$d_{x^2-y^2}$	$1/2(p_{y_1} - p_{y_2} - p_{y_3} + p_{y_4})$
T_2	p_x, d_{xy}	$1/2(p_{z_1} - p_{z_2} + p_{z_3} + p_{z_4}) - 1/2(s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$ $1/4[(p_{x_1} + p_{x_2} - p_{x_3} - p_{x_4}) + \sqrt{3}(-p_{y_1} - p_{y_2} - p_{y_3} + p_{y_4})]$
	p_y, d_{xz}	$1/2(p_{z_1} + p_{z_2} - p_{z_3} - p_{z_4}), 1/2(s_1 + s_2 - s_3 - s_4)$ $1/4[(p_{x_1} - p_{x_2} - p_{x_3} - p_{x_4}) + \sqrt{3}(p_{y_1} - p_{y_2} + p_{y_3} - p_{y_4})]$
	p_z, d_{xy}	$1/2(p_{x_1} - p_{x_2} - p_{x_3} + p_{x_4}), 1/2(s_1 - s_2 - s_3 + s_4)$ $-1/2(p_{x_1} + p_{x_2} + p_{x_3} + p_{x_4})$
T_1		$1/4[\sqrt{3}(p_{z_1} + p_{z_2} - p_{z_3} - p_{z_4}) + (p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} - p_{y_4})]$ $1/4[\sqrt{3}(p_{z_1} - p_{z_2} + p_{z_3} - p_{z_4}) + p_{y_1} + p_{y_2} - p_{y_3} + p_{y_4}]$ $1/2(p_{y_1} + p_{y_2} + p_{y_3} + p_{y_4})$

Prin procedee asemănătoare ca mai sus, se găsește că funcțiile de bază alăturate trebuie înmulțite cu factori de corecție care să țină seama de suprapunerea ligand-ligand.

Factorii de corecție respectivi sunt dați în tabelul 3.38. În acest tabel notațiile σ și π se referă la tipul de suprapunere. De obicei, integralele de suprapunere se transformă în integrale de suprapunere grupală. O compatație a proprietăților de simetrie a orbitalelor atomului central și ale liganzilor la complecși octaedrici și tetraedrici rezultă din tabelul 3.39.

Tabelul 3.38.

Factorii de corecție pentru suprapunerea ligand-ligand în cazul complecșilor tetraedrici

Γ	Ψ	Factorii de corecție (N_i)
A_1	σ_s	$[1+2S(s_L,s_L)]^{-1/2}$
	σ_p	$[1+2S(p_d,p_{d'})]+S(p_\pi,p_\pi)]^{-1/2}$
E	π	$[1+\frac{1}{2}S(p_d,p_d)]-\frac{1}{2}S(p_\pi,p_\pi)]^{-1/2}$
T_2	σ_p	$[1-\frac{2}{3}S(p_d,p_d)]-\frac{1}{3}S(p_\pi,p_\pi)]^{-1/2}$
	σ_s	$[1-S(s_L,s_L)]^{-1/2}$
	π	$[1+\frac{1}{6}S(p_d,p_d)]+\frac{11}{6}S(p_\pi,p_\pi)]^{-1/2}$
T_1	π	$[1-\frac{1}{2}S(p_d,p_d)]-\frac{3}{2}S(p_\pi,p_\pi)]^{-1/2}$

Tabelul 3.39.

Proprietatea de simetrie ale orbitalelor în câmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică

Orbitale		O_h	T_d
Atom central	Liganzi		
s		a_{1g}	a_1
p		t_{1u}	t_2
d		$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
f		$a_{2u} + t_{2u} + t_m$	$a_2 + t_1 + t_2$
g		$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$
h		$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$
i		$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$
	σ	$a_{1g} + e_g + t_{1u}$	$a_1 + t_2$
	π	$t_{1u} + t_{1g} + t_{2u} + t_{2g}$	$e + t_2 + t_1$

Calculul energiei. Energia aproximativă a orbitalelor moleculare se obține prin rezolvarea unor ecuații seculare de tip:

$$| H_{ij} - WG_{ij} | = 0$$

Există atâtea ecuații seculare câte tipuri de orbitale există. Diagrama nivelelor energetice pentru un compus complex tetraedric este dată în figura 3.19.

Ordinea relativă a energiei orbitalelor moleculare ale unui complex tetraedric este mai puțin sigură decât a unui complex octaedric. Nivelul $1t_1$ este de nelegătură (non bonding = nb).

Aplicații. În cele ce urmează, se va prezenta în amănunt calculul diagramei energetice a ionului MnO_4^- în teoria orbitalelor moleculare.

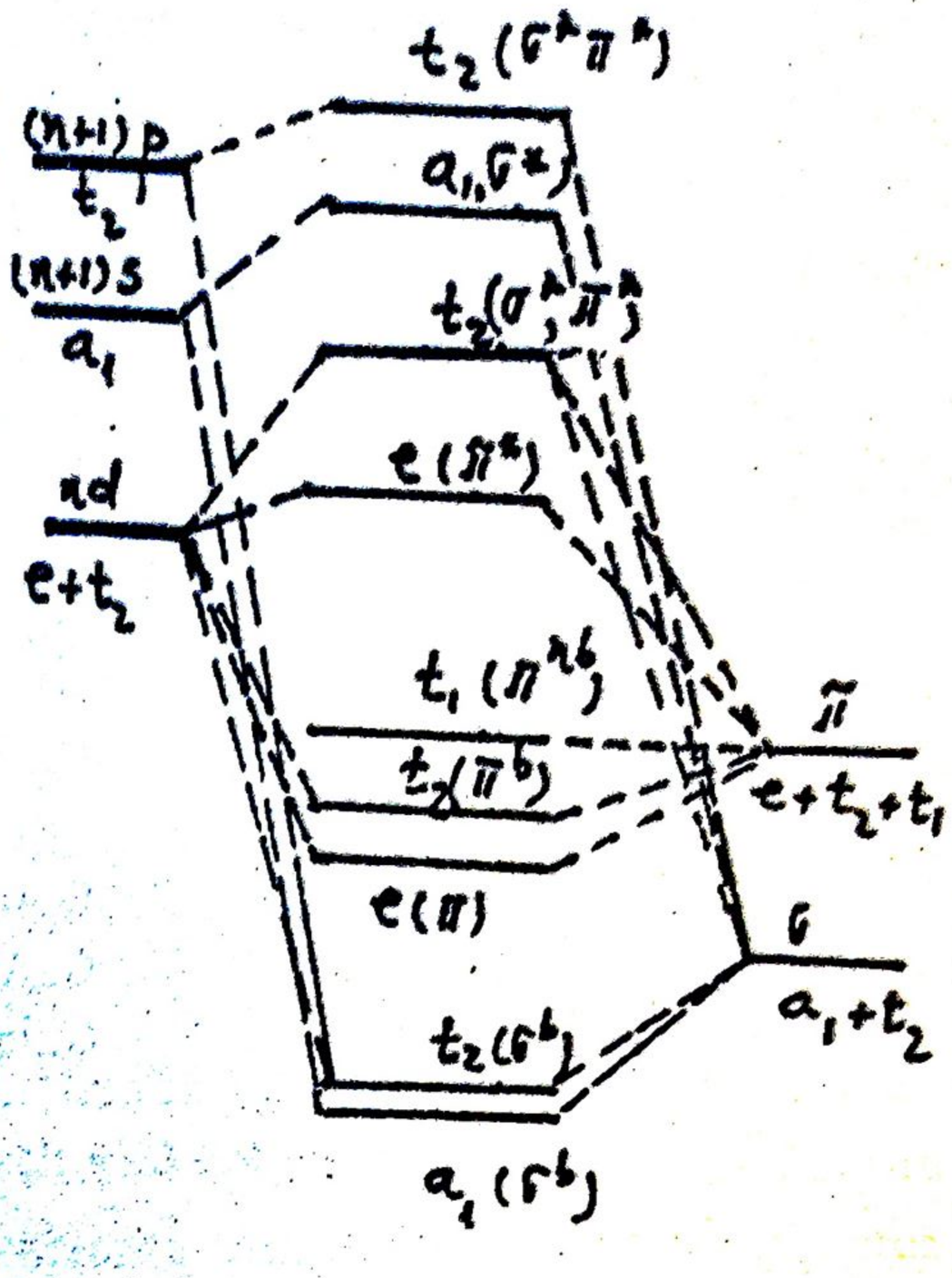


Figura 3.19. Energia orbitalelor moleculare ale unui complex tetraedric.

Orbitalele de valență ale manganului sunt 3d, 4s și 4p, iar ale oxigenului sunt 2s și 2p.

Se observă din tabelul 3.37. al funcțiilor de bază că este necesar să se rezolve pentru ecuații seculare. În primul rând se calculează integralele de suprapunere grupală. Aceste integrale sunt date în tabelul 3.40. Integralele coulombiene ale manganului se obțin din valorile VSIE din tabelul 3.30. Valorile VSIE sunt funcții de sarcina și de configurația manganului. Ele se reprezintă ca o funcție pătratică de sarcină q a manganului:

$$VSIE = Aq^2 + Bq + C$$

Funcțiile VSIE ale manganului calculate din datele tabelului 3.30. se găsesc în tabelul 3.41. Integralele coulombiene ale oxigenului 2s și 2p se obțin din tabelul 3.32.

Cele patru ecuații seculare, $(H_{ij} - WG_{ij}) = 0$, se rezolvă în modul următor: se consideră o sarcină și o configurație pentru metal și se calculează H_{ii}. Termenii H_{ij} pentru funcțiile de bază ale ligandului rămân constanți. Pentru fiecare orbitală

Tabelul 3.40.

Integrale de suprapunere grupală pentru $[MnO_4]^*$

E	$G_B(d, \pi)$	= 0,2601
A_1	$G_{A1}(s, \sigma_s)$	= 0,6654
	$G_{A1}(s, \sigma_p)$	= -0,2191
	$G_{A1}(\sigma_s, \sigma_p)$	= -0,0807
T_2	$G_{T2}(p, \sigma p)$	= 0,1011
	$G_{T2}(p, d)$	= 0,0000
	$G_{T2}(p, \sigma_s)$	= 0,3443
	$G_{T2}(p, \pi)$	= -0,2407
	$G_{T2}(\sigma_p, d)$	= -0,1724
	$G_{T2}(\sigma_p, \sigma_s)$	= 0,0303
	$G_{T2}(\sigma_p, \pi)$	= 0,0464
	$G_{T2}(d, \sigma_s)$	= 0,2434
	$G_{T2}(d, \pi)$	= 0,1495
	$G_{T2}(\sigma_s, \pi)$	= -0.0412

* R(Mn - O) = 1,59 A

moleculară calculată se face o analiză Mülliken de populare în care fiecare suprapunere de populare se împarte între cele două funcții de bază implicate.

$$\Psi_n = \Sigma_i C_{ni} \Psi_i$$

$$POP_{ni} = \Sigma_j C_{ni} C_{nj} C_{ij} = C_{ni}^2 + \sum_{i \neq j} C_{ni} C_{nj} C_{ij}$$

Tabelul 3.41.

Funcțiile VSIE pentru mangan*

VSIE	Configurație inițială	A	B	C
d	d^n	14,1	80,8	38,6
d	$d^{n-1}s$	5,5	105,0	64,1
d	$d^{n-1}p$	5,5	106,0	74,3
s	$d^{n-1}s$	7,6	60,9	55,3
s	$d^{n-2}s^2$	7,6	70,3	65,9
s	$d^{n-2}sp$	7,6	63,8	78,3
p	$d^{n-1}p$	7,2	49,3	29,2
p	$d^{n-2}p^2$	7,2	55,2	38,8
p	$d^{n-2}sp$	7,2	55,2	39,4

Dacă orbitala moleculară este ocupată de un electron, atunci POP_{ni} reprezintă fracțiunea de sarcină electronică pe funcția de bază i. În calculele următoare se variază configurația până când se obține un rezultat selfconsistent, adică până când configurația care rezultă din calcul este egală cu cea de la început. Pentru a calcula integralele H_{ii} din curbele VSIE se utilizează ecuațiile

- Sarcina pe mangan: $q = z - d - s - p$.
- Configurația manganului: $d^{(z-s-p-q)}s^sp^p$

$$- H'_{dd} = (dVSIE) = (1-s-p)(dVSIE:d^n + s(dVSIE:d^{n-1}s) + p(dVSIE:d^{n-1}p)$$

$$- H'_{ss} = (sVSIE) = (2-s-p)(sVSIE:d^{n-1}s) + (s-1)(sVSIE:d^{n-2}s^2) + p(sVSIE:d^{n-2}sp)$$

$$- H'_{pp} = (pVSIE) = (2-s-p)(pVSIE:d^{n-1}p) + (p-1)(pVSIE:d^{n-2}p^2) + s(pVSIE:d^{n-2}sp)$$

Sarcina selfconsistentă este $q = 0,6568$ și valorile configurației sunt: $s = 0,1817$ și $p = 0,3436$. Valorile finale H_{ii} în mii de cm^{-1} sunt date în tabelul 3.42. Aceste integrale se corectează ținând seama de suprapunerea liganzilor conform relației:

$$H_{ii} = a\, H'_{ii}$$

Coeficienții „a" de corecție sunt dați în tabelul 3.43.

Integralele de schimb Hij se calculează folosind *aproximația Wolfsberg-Helmholtz*:

$$Hij = FG_{ij} \cdot \frac{(H_{ii} + H_{jj})}{2}$$

unde F este aproximativ doi, sau *aproximația Ballhausen-Gray*:

$$H_{ij} = -2G_{ij}(H_{ii}H_{jj})^{1/2}$$

Tabelul 3.42.

Integrale coulombiene

Atom	H_{ii}	Valoarea
M_n	H_{dd}	- 121,28
	H_{ss}	- 93,41
	H_{pp}	- 58,40
O	H_{ss}	- 260,8
	H_{pp}	- 101,7

Tabelul 3.43.

Factori de corecție „a"

Γ	Ψ	a	Γ	Ψ	a
E	d	1,0000	T_2	p	1,0000
	π	1,0239		σ_p	0,95271
				d	1,0000
A_1	s	1,0000		σ_s	0,98269
	σ_s	1,0485		π	1,0322
	σ_p	1,1193	T_1	π	0,94785

Cele patru ecuații seculare se rezolvă pentru a obține orbitalele moleculare. Aceste orbitale moleculare sunt date în tabelul 3.44. Sarcina luată în calcul și rezultată este 0,6568. Configurația luată în calcul și obținută este $d^{5,8178}\ s^{0,1817}\ p^{0,3436}$. Pe baza rezultatelor obținute se poate trasa diagrama nivelelor energetice ale ionului tetraedric MnO^-_4 (figura 3.20). Valorile proprii obținute arată că este vorba de 11 nivele energetice. Acestea vor fi ocupate de electronii la dispoziție în ordinea scăderii stabilității lor. Se observă că starea fundamentală are următoarea configurație: $(3t_2)^6(t_1)^6$. Aceasta corespunde reprezentării ireductibile $^1A_1$.

Tabelul 3.44.

Orbitale moleculare ale MnO^-_4

Γ	Valori proprii	Vectori proprii				
a_1	128,75	s 1,37	σ_s -0,98	σ_p 0,25		
	-112,11	-0,03	0,13	1,00		
	-276,54	0,12	0,92	-0,01		
e	-72,98	d -0,72	π 0,90			
	-136,56	0,74	0,51			
t_2	-18,83	p 1,08	σ_p -0,06	d 0,24	σ_s -0,42	π 0,27
	-49,29	-0,14	0,67	0,80	-0,30	-0,58
	-105,65	0,02	-0,69	0,13	-0,07	-0,67
	-126,26	-0,17	-0,35	0,63	-0,17	0,49
	-260,45	0,03	-0,02	-0,16	-0,96	0,03
t_1	-96,40	π 1,00				

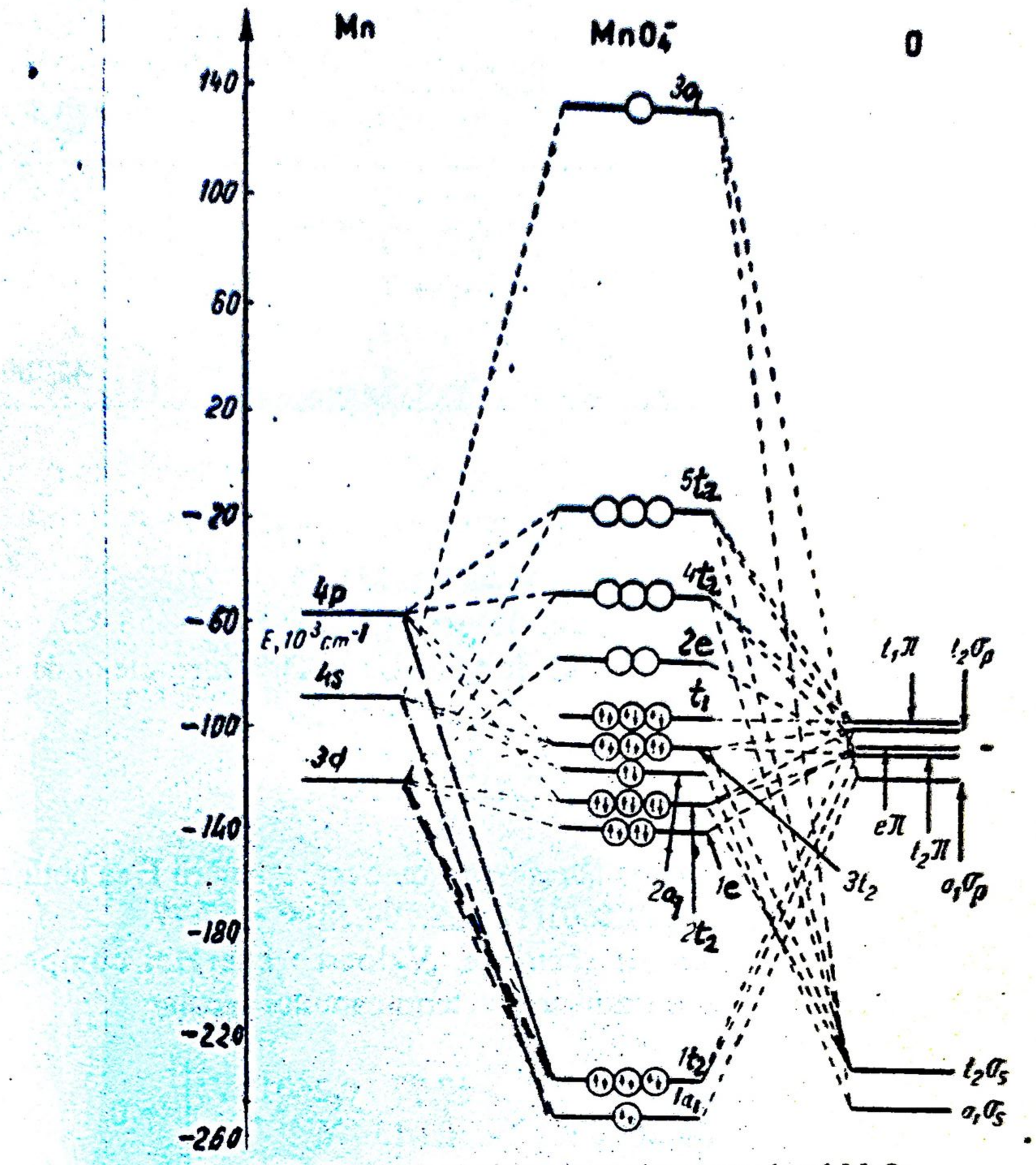


Fig. 3.20. Diagrama nivelelor energetice pentru ionul MnO_4^-

Spectrul de absorbție al permanganatului de potasiu în soluție apoasă prezintă benzi la 18 300 cm^{-1}, 32 200 cm^{-1} și 44 000 cm^{-1}. Comparația datelor experimentale cu prevederile diagramei calculate se poate vedea din tabelul 3.45.

Calculul valorilor dVSIE. Se utilizează relația:

$$dVSIE = Aq^2 + Bq + C = 14,1(0,6568)^2 + 80,8 \cdot o,6568 + 38,6 =$$
$$= 6,08 + 53,06 + 38,6 = 97,74$$

Celelalte valori sunt:

$$s\ VSIE = 135,43 \text{ și } p\ VSIE = 146,29$$

Calculul integralelor coulombiene H'_{ii}. Prin aplicarea formulei:

$$(dVSIE) = -H'_{dd} = (1-s-p)(dVSIE^2:d^n) + s(dVSIE:d^{n-1}s) + p(sVSIE:d^{n-1}p).$$

Tabelul 3.45.

Compararea energiilor de tranziție în ionul MnO^-_4 calculate și observate

Maxime cm^{-1}	f	Atribuție	Energie calculată cm^{-1}
(14 500)	slabă	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$	23 400
18 300	0,032	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$	23 400
(28 000)	umăr	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$	32 700
32 200	0,070	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$	32 700
(44 000)	umăr	$^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$	47 100

se obține:

$$-H'_{dd} = (1 - 0,1817 - 0,3436)(97,74) + 0,1817(135,43) + \\ + 0,3436(146,29) = -121,28$$

Celelalte valori obținute analog sunt $-H'_{ss} = -93,41$ și $-H'_{pp} = -58,40$.

Calculul integralelor de schimb. În scopul calculării integralelor de schimb se utilizează formula:

$$H_{ij} = -\frac{2G_{ij}(H_{ii} + H'_{jj})}{2}$$

Pentru integrala $H_{d\pi}$ din ecuația corespunzătoare reprezentării E se obține:

$$H_{ij} = H_{d\pi} = -2.0,2601(121,28.104,13)^{1/2} = 57,77.$$

Rezolvarea unei ecuații seculare. Valoarea energiei componentei ireductibile E se obține prin rezolvarea determinantului secular:

$$\begin{array}{c|cc|} & d & \pi \\ \hline d & -121,28 - W & -57,77 - 0,2601\,W \\ \pi & -57,77 - 0,2601\,W & -104,13 - W \end{array} = 0$$

$$(-121,28 - W)(-104,13 - W) - (-57,77 - 0,2601\,W)(-57,77 - 0,2601\,W) = 0$$

$$0,9324\,W^2 + 195,37\,W + 9291,51 = 0$$

Cele două rădăcini ale acestei ecuații sunt:

$$W_1 = -72,98 \qquad W_2 = -136,56.$$

3.3.1.3. Modelul acoperirii angulare

În scopul înțelegerii acestui model este necesar să se amintească tipurile de legături chimice standard, considerând sistemele de referință ale celor doi atomi orientați ca în fig. 3.21.

Astfel, pentru formarea legăturilor chimice standard, un rol esențial îl are polaritatea orbitalelor atomice, motiv pentru care alegerea

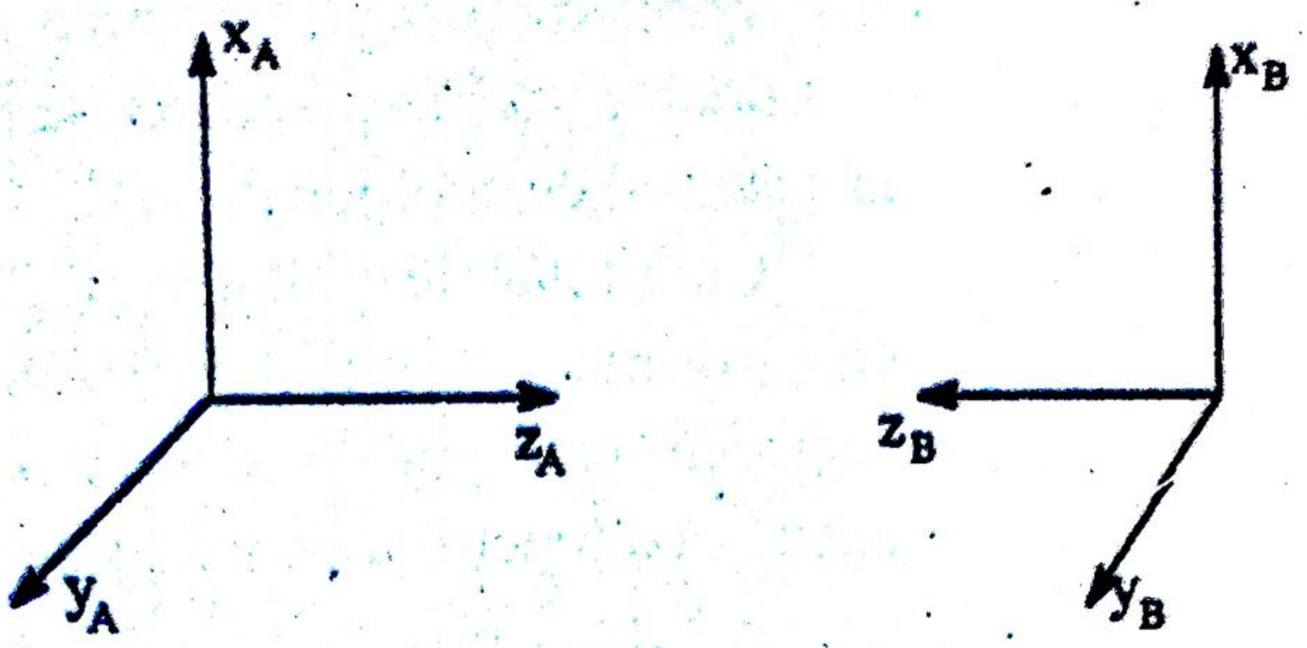


Fig. 3.21. Alinierea sistemelor de coordonate la formarea legăturilor chimice standard.

sistemelor de coordonate în care sunt definite orbitalele, este o condiție importantă. În figura 3.22 sunt prezentate pirincipalele tipuri de legături chimice standard:

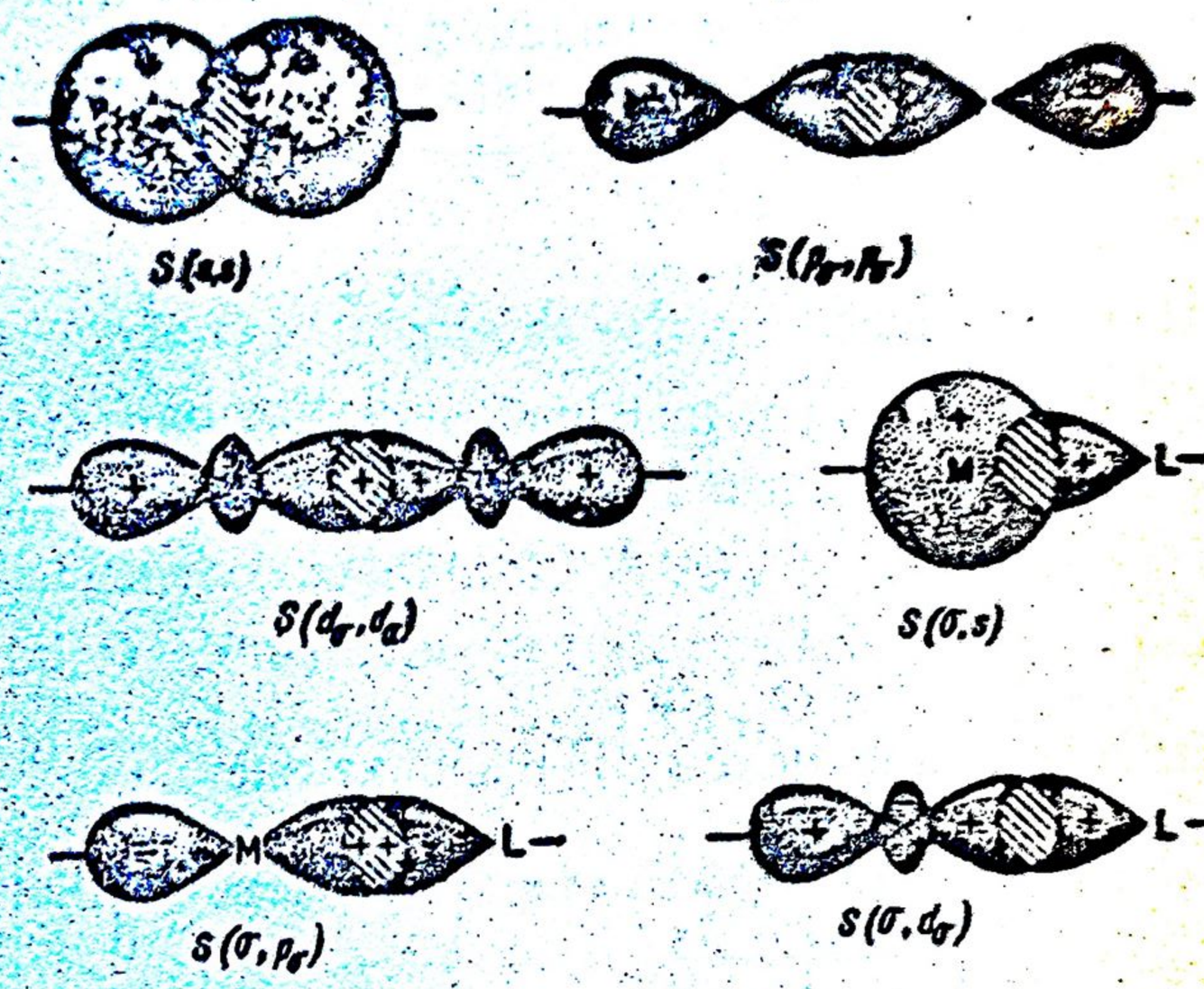


Fig. 3.22. Legături chimice standard.

Reducerea legăturilor chimice pure la legături chimice standard

Legăturile chimice reale care se formează în combinațiile complexe nu sunt întotdeauna legături chimice standard. Pentru ușurarea calculelor energiei legăturilor chimice reale, acestea pot fi reduse la reprezentările standard, ținând seama de proprietățile de simetrie ale grupului din care face parte molecula studiată.

Fie doi orbitali p, nealiniați, în sistemele proprii de coordonate. Se pune problema reducerii celor două sisteme de coordonate locale la un sistem standard.

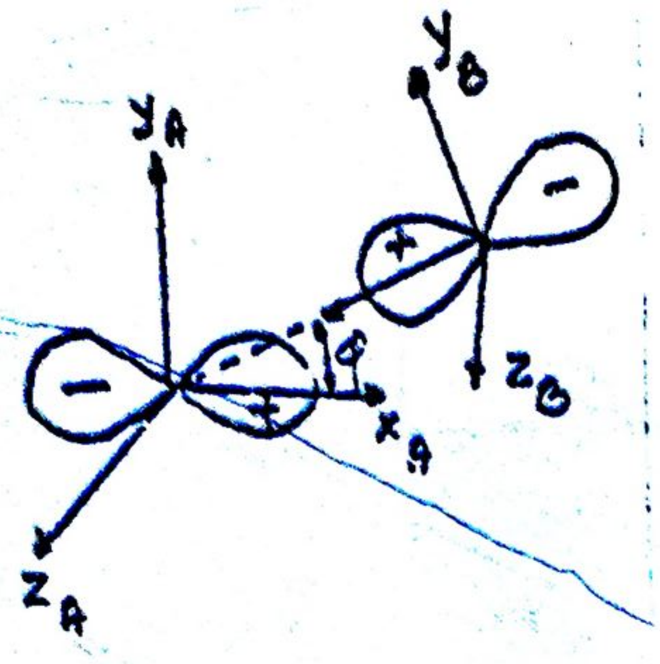


Fig. 3.24. Orbitele de tip „p" nealiniate

Printr-o rotire cu un unghi φ, a sistemului de coordonate „A" în planul xy se produce o aliniere la sistemul de coordonate „B".

Coordonatele orbitalei „$p_{x,A}$" în noul sistem de cooordonate se obțin utilizând proprietățile vectoriale conferite de polaritatea lobilor (de partea angulară a funcțiilor de undă):

$$p_x = p'_x \cos\varphi - p'_y \sin\varphi$$
$$p_y = p'_x \sin\varphi + p'_y \cos\varphi$$
$$p_z = p'_z ;$$

unde p'_x, p'_y, p'_z sunt lobii de tip p în coordonatele noi.

Matricea transformării directe a elementelor bazei sub acțiunea operației de simetrie C_n în planul xy cu unghiul φ este:

	x	y	z
x	cos φ	-sin φ	0
y	sin φ	cos φ	0
z	0	0	1

Printr-o rotire cu un unghi θ în planul xz ($p'_y = p_y$) forma funcțiilor de undă în noul sistem de coordonate va fi:

$$p_x = p'_x \cos\theta + p'_z \sin\theta$$
$$p_y = p'_y$$
$$p_z = -p'_z \sin\theta + p'_z$$

Matricea operației de rotire în planul xz este:

$$\begin{vmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{vmatrix}$$

Matricea rotației totale a orbitalelor „p" în spațiul tridimensional se obține prin combinarea celor două operații de rotație:

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi\cos\theta & -\sin\varphi & \cos\varphi\sin\theta \\ \sin\varphi\cos\theta & \cos\varphi & \sin\varphi\sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}$$

Deci orbitalele p_x, p_y, p_z se obțin, în sistemul standard, din orbitale inițiale prin proiecția acestora, ceea ce este echivalent cu:

$$p_x = p'_x \cos\varphi \cos\theta - p'_y \sin\varphi + p'_z \cos\varphi \sin\theta$$

$$p_y = p'_x \sin\varphi \cos\theta + p'_y \cos\varphi + p'_z \sin\varphi \sin\theta$$
$$p_z = -p'_x \sin\theta + p'_y \cdot 0 + p'_z \cos\theta$$ sau

$$\begin{matrix} & p_x & p_y & p_z \end{matrix}$$
$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi\cos\theta & -\sin\varphi & \cos\varphi\sin\theta \\ \sin\varphi\cos\theta & \cos\varphi & \sin\varphi\sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix}$$

Funcţiile ψ_i din baza veche se vor exprima în baza nouă astfel:

$$\psi_i = \sum_j D^A_{ij}(\theta,\varphi) \cdot \psi_j$$

Forma funcţiei de unde din sistemul iniţial, este o sumă a coeficienţilor D_{ij}, din matricile de rotaţie.

Elementele de matrice D_{ij} se pot indexa în funcţie de scopul urmărit:

- D_{ij} (θ, φ) - unde ij = orbitale atomice în starea iniţială, i, şi sistemul standard, j;

- $D(O,\lambda)$ - unde O = tipurile de orbitale aduse într-un sistem standard; λ = tipurile de legături σ, π, δ.

- D_{MM} (θ_L, φ_L) - orbitalele metalului M aduse în sistemul standard M´, aliniate faţă de liganzi cu coordonatele θ_L, φ_L.

Coeficienţii D_{ij} ale matricilor de rotaţie pentru protecţiile orbitalelor p; d; f sunt calculaţi şi trecuţi în tabele (tabelul 3.46).

Tabelul 3.46

Coeficienţii proiecţiilor orbitalelor d rotite cu unghiurile θ şi φ faţă de un sistem dat

	$\overbrace{d'_{z^2}}^{\sigma}$	$\overbrace{d'_{yz} \quad d'_{zx} \quad d'_{xy}}^{\pi}$			$\overbrace{d'_{x^2-y^2}}^{\delta}$
d_{z^2}	$\frac{1}{4}+\frac{3}{4}\cos 2\theta$	0	$-\frac{3}{2}\sin 2\theta$	0	$\frac{\sqrt{3}}{4}-\frac{\sqrt{3}}{4}\cos 2\theta$
d_{yz}	$\sin\varphi\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\theta$	$\cos\varphi\cos\theta$	$\cos\varphi\cos 2\theta$	$-\cos\varphi\sin\theta$	$-\frac{1}{2}\sin\varphi\sin 2\theta$
d_{zx}	$\cos\varphi\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\theta$	$-\sin\varphi\cos\theta$	$\sin\varphi\cos 2\theta$	$\sin\varphi\sin\theta$	$-\frac{1}{2}\cos\varphi\sin 2\theta$
d_{xy}	$\sin 2\varphi\cdot\left(\frac{\sqrt{3}}{2}-\frac{\sqrt{3}}{4}\cos\theta\right)$	$\cos 2\varphi\sin\theta$	$\frac{1}{2}\sin 2\varphi\sin 2\theta$	$\cos 2\varphi\cos\theta$	$\sin 2\varphi\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{4}\cos 2\theta\right)$
$d_{x^2y^2}$	$\cos 2\varphi\cdot\left(\frac{\sqrt{3}}{4}-\frac{\sqrt{3}}{4}\cos\theta\right)$	$-\sin 2\varphi\sin\theta$	$\frac{1}{2}\cos 2\varphi\sin 2\theta$	$-\sin 2\varphi\cos\theta$	$\cos 2\varphi\left(\frac{3}{4}+\frac{1}{4}\cos 2\theta\right)$

Matricile de (transformare) rotație au următoarele proprietăți:

- Orbitalele cu același număr cuantic „l" se transformă în orbitale cu același „l", în noul sistem de coordonate;

- Suma pătratelor elementelor de matrice pe linie sau pe coloană este egală cu 1;

- Produsul $D(\theta, \varphi) \cdot D^{-1}(\theta,\varphi) = 1$, unde $D(\theta,\varphi)$ - este matricea transformării directe, iar $D^{-1}(\theta,\varphi)$ este matricea transformării inverse.

În modelul acoperirii angulare rolul important îl joacă integralele de acoperire, care se calculează pentru sisteme „standard" după formula:

$$< \psi_i \left| \psi_j \right. >= \sum_k \sum_l D^A_{ik}(\theta,\varphi) D^B_{jl}(\theta,\varphi) < \psi_k \left| \psi_l \right.)$$

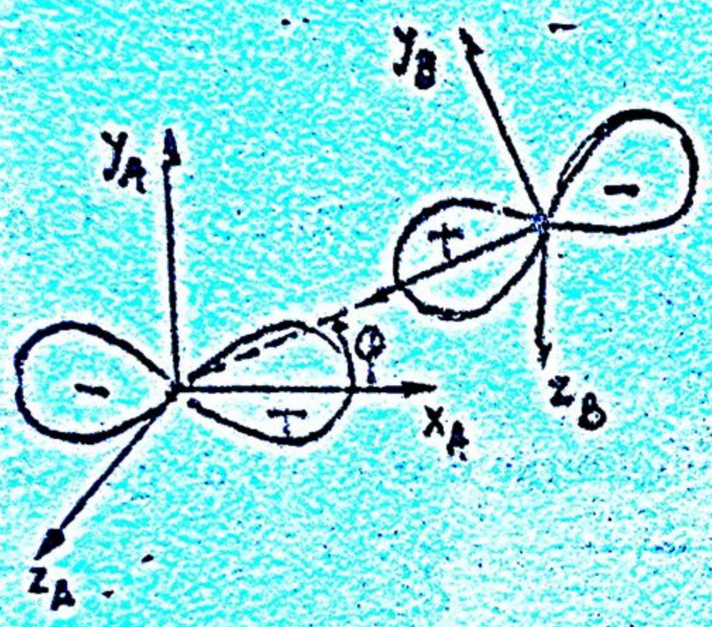
unde ψ_k, ψ_l sunt proiecțiile funcțiilor vechi, în noul sistem de coordonate.

Spre exemplificare se consideră integrala de acoperire $S(p_z p_x)$

$$S(p_z, p_x) = D^A_{p_z p'_z} \cdot D^B_{p_x p'_z} \cdot S(p, p', \sigma) + D^A_{p_z p'_y} D^B_{p_x p'_y} S(p, p', \pi) +$$

$$+ D^A_{p_z p'_x} D^B_{p_x p'_x} S(p, p', \pi) = \cos\theta_A (\cos\varphi_B \sin\theta_B)(S_{p,p}\sigma) +$$

$$+ [(\sin\varphi_A \sin\theta_A \cdot \sin\varphi_B \cos\theta_B + \cos\varphi_A \sin\theta_A \cdot \cos\varphi_B \cos\theta_B)] S(p, p', \pi)$$



Toate integralele de acoperire sunt calculate și tabelate.

În modelul acoperirii angulare orbitalele de legătură și antilegătură pot fi parametrizate.

La baza acestui model stau două supoziții:

1. - Modificarea energiei unui orbital d al unui ion metalic, în procesul formării legăturilor cu orbitalele liganzilor este dată de relația:

$$\Delta E(d) = [D(d,\sigma)]^2 s_\sigma + [D(d, \pi_x)]^2 e_{yx} + [D(d, \pi_y)]^2 e_{\pi y}$$

unde e_σ și e_π reprezintă parametrii energetici radiali.

2. - Modificarea energiei unui orbital d al unui ion metalic, în procesul formării legăturilor cu orbitalele liganzilor este egală cu suma efectelor energetice determinate de legarea ionului metalic cu toți liganzii.

Se condsideră pentru început formarea unei legături σ între un orbital d_{z^2} și un orbital p_z conform figurii 3.25 (orbitali aliniați).

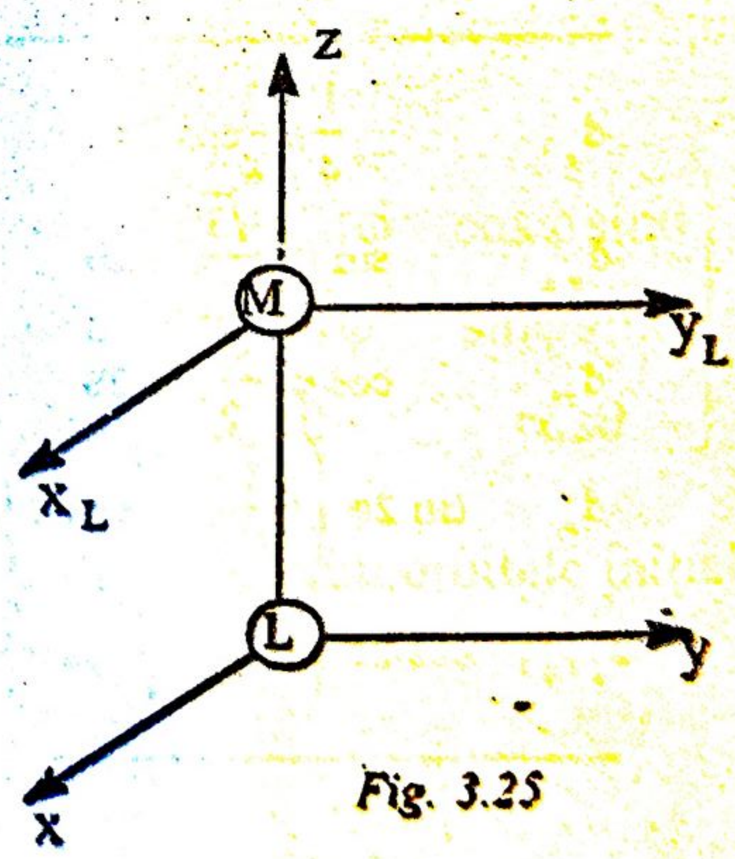


Fig. 3.25

Determinantul secular pentru calcularea energiei nou create ca urmare a interacției (energia orbitalei de legătură și antilegătură) are forma:

$$\begin{array}{c|cc|c} & d_{z^2} & p_z & \\ d_{z^2} & \langle d_{z^2}|H|d_{z^2}\rangle - E & \langle d_{z^2}|H|p_z\rangle - E\langle d_{z^2}|p_z\rangle & \\ p_z & \langle p_z|H|d_{z^2}\rangle - E\langle p_z|d_{z^2}\rangle & \langle p_z|H|p_z\rangle - E & \end{array} = 0$$

Soluțiile acestei ecuații reprezintă energiile celor doi orbitali:

- de legătură;
- de antulegătură.

Ecuația seculară se poate simplifica dacă se construiesc orbitali ortogonalizați de forma:

$$p'_z = (p_z - Sd_{z^2})/\sqrt{1-S^2}$$

unde $S = \langle d_{z^2} | p_z \rangle$.

În acest caz $S = \langle d_{z^2} / p'_z \rangle = 0$, iar determinantul secular ia forma:

$$\begin{array}{c|cc|c} & d_{z^2} & p'z & \\ d_{z^2} & \langle d_{z^2}|H|d_{z^2}\rangle - E & \langle d_{z^2}|H|p'_z\rangle & \\ p'_z & \langle p'_z|H|d_{z^2}\rangle - E & \langle p'_z|H|p'_z\rangle - E & \end{array} = 0$$

introducând notațiile $H_M = \langle d_{z^2}|H|d_{z^2}\rangle$

$H_{LM} = H_{ML} = \langle d_{z^2}|H|p'_z\rangle$

$H_L = \langle p'_z|H|p'_z\rangle$

se obține: $\begin{vmatrix} H_M - E & H_{ML} \\ H_{ML} & H_L - E \end{vmatrix} = 0$ sau 3.38.

$$(H_M - E)(H_L - E) - H^2_{ML} = 0;\ H_MH_L - H_ME - H_LE + E^2 - H^2_{ML} = 0;$$

$$E^2 - E(H_M + H_L) - H^2_{ML} + H_MH_L = 0.$$

Rezolvând ecuația de gradul al 2-lea se obține:

a) energia orbitalei de antilegătură: $E_a = H_M + \dfrac{H^2_{ML}}{H_M - H_L}$

b) energia orbitalei de legătură: $E_{leg} = H_M - \dfrac{H^2_{ML}}{H_M - H_L}$

Din aceste relații se constată modificarea „cantitativă. a energiei orbitalei d_{z^2} datorită formării legăturii σ, modificare proporțională cu H^2_{ML}:

$$\Delta E(d_{z^2}) = \frac{H^2_{ML}}{H_M - H_L}$$

Dacă se ține seama, din metodele semiempirice ale OM, de faptul că există proporționalitate între integralele H_{ML} și integralele de acoperire $S = < d_{z^2}/p_z >$, rezultă că:

$$\Delta E(d_{z^2}) = \frac{c \cdot S^2}{H_M - H_L} = C S^2$$

sau altfel scris:

$$\Delta E(d_{z^2}) = e_\sigma \cdot [D(d, \sigma)]^2$$

În acest caz al liniarității orbitalelor $D(d, \sigma)^2 = 1$, se obține relația:

$$\Delta E(d_{z^2}) = e_\sigma \qquad 3.39.$$

În mod analog se obțin parametrii radiali e_π pentru orbitalele d_{xy}, d_{yz} ai metalului și p_x, p_y ai ligandului.

Cazul în care orbitalele metalului și ligandului sunt definite în sisteme proprii de coordonate (orbitale nealiniate):

Varianta care se utilizează constă în alinierea orbitalelor metalului după orbitalele fiecărui ligand.

În conformitate cu cele prezentate anterior după alinierea orbitalelor ionului metalic, expresia acestora este:

$$\psi_M = \sum_{M'} D_{MM'}(\theta_L \varphi_L)\, \psi_{M'} \qquad 3.40.$$

Hamiltonianul H_{ML} are forma:

$$H_{ML} = D_{MM'}(\theta_L, \varphi_L) < \psi_{M'}/H/\psi_L > \qquad 3.41.$$

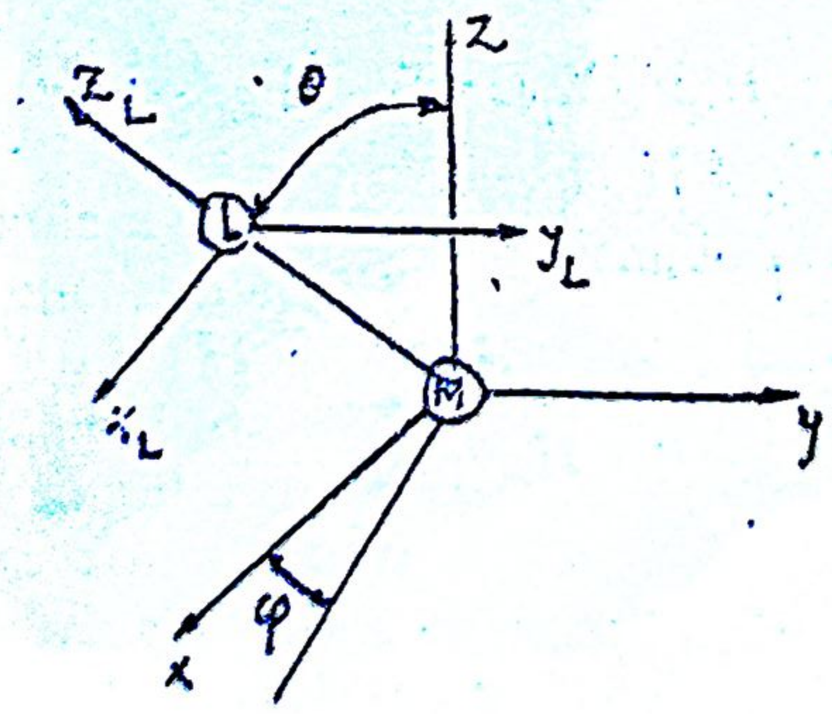


Fig. 3.26.

iar dacă se ține seama de acțiunea celor N liganzi ecuația care arată modificarea energetică după formarea legăturii devine:

$$\Delta E = \sum_{j=1}^{N} [D_{MM'}(\theta_{Lj}\, \psi_{Lj})]^2\, e_\lambda \qquad 3.42.$$

Parametri energetici e_λ nu se calculează ci se evaluează semiempiric din spectrele electronice.

Combinații complexe de simetrie octaedrică. Se va urma tratarea

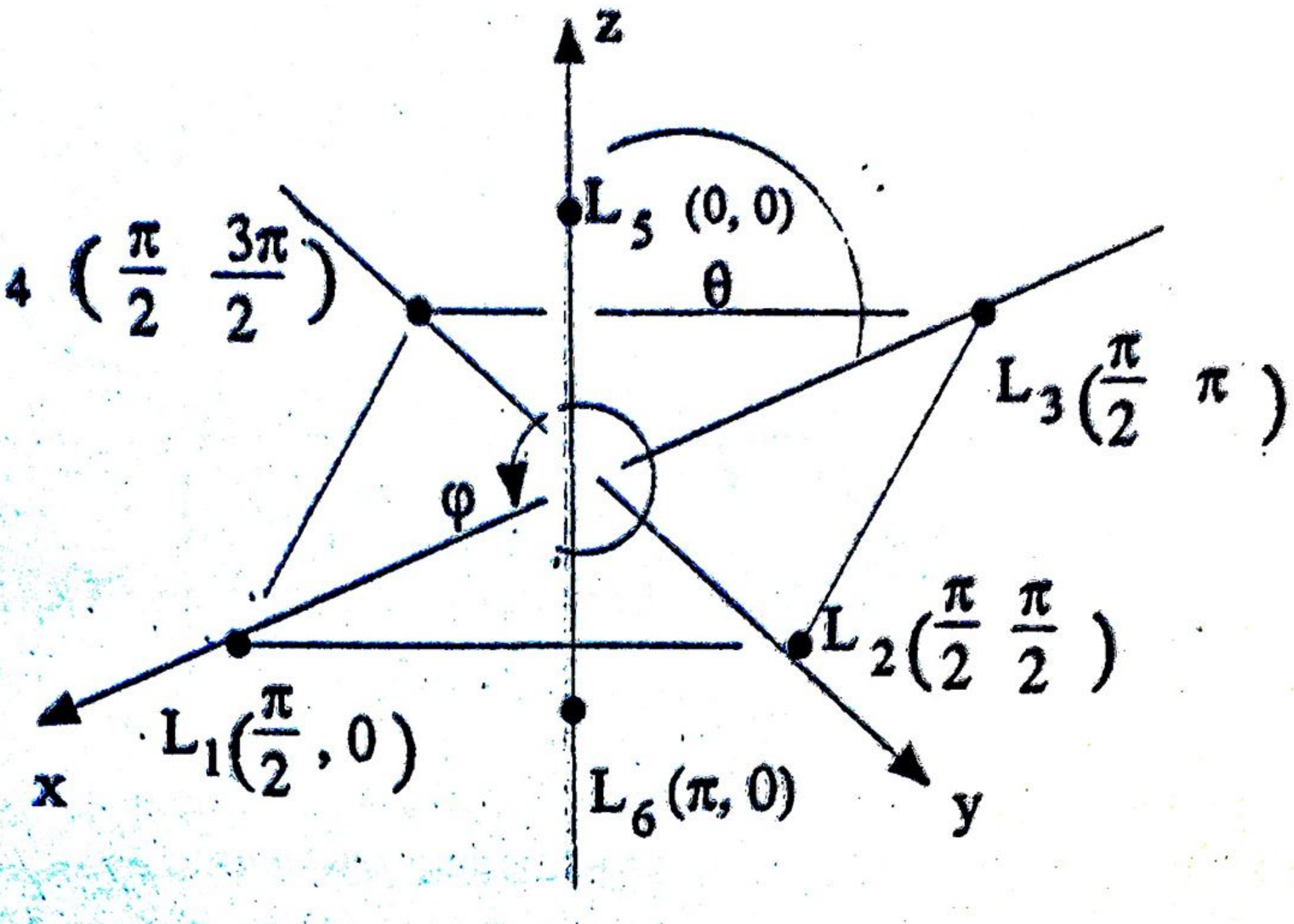


Fig. 3.27. Valorile (θ_{Lj}, φ_{Lj}) pentru un complex

reprezentată mai sus: alinierea, pe rând, a celor cinci orbitale „d" față de orbitalele liganzilor. Se reamintește că în câmp de simetrie octaedrică orbitalele d se scindează în trei orbitale degenerate t_{2g} și două orbitale degenerate e_g. Diferența dintre energiile lor este notată cu Δ sau 10 Dq:

$$10\,Dq = \langle e_g|V|e_g \rangle - \langle t_{2g}|V|t_{2g} \rangle$$

În fig. 3.27 sunt indicate valorile (θ_{Lj}, φ_{Lj}) pentru fiecare ligand L_j.

În sistemele aliniate, orbitalele e_g (d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$) participă la legături de tip σ cu orbitali s și p_z ai liganzilor, în timp ce orbitalele t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} și d_{xz}) participă la legături π cu orbitalele p_y și p_x ale liganzilor.

Mai întâi se calculează variația energiei orbitalelor d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ ca urmare a participării la formarea legăturilor σ:

$$\Delta E_M = \sum_j [D_\sigma(\theta_{Lj}, \varphi_{Lj})]^2 e_{\sigma j} \qquad 3.43.$$

Dezvoltarea relației (3.43) se face cu ușurință pe baza datelor din tabelul 3.46 și fig. 3.27:

$$D(d_{z^2}, \sigma_5) = D(d_{z^2}, \sigma_6) = 1$$

$$D(d_{z^2}, \sigma_1) = D(d_{z^2}, \sigma_2) = D(d_{z^2}, \sigma_3) = D(d_{z^2}, \sigma_4) = 1/2$$

și deci

$$\langle d_{z^2}|V|d_{z^2} \rangle = e\sigma\,(1 + 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}) = 3\,e_\sigma \qquad 3.44.$$

V este operatorul interacției dintre liganzi și orbitalele ionului metalic.

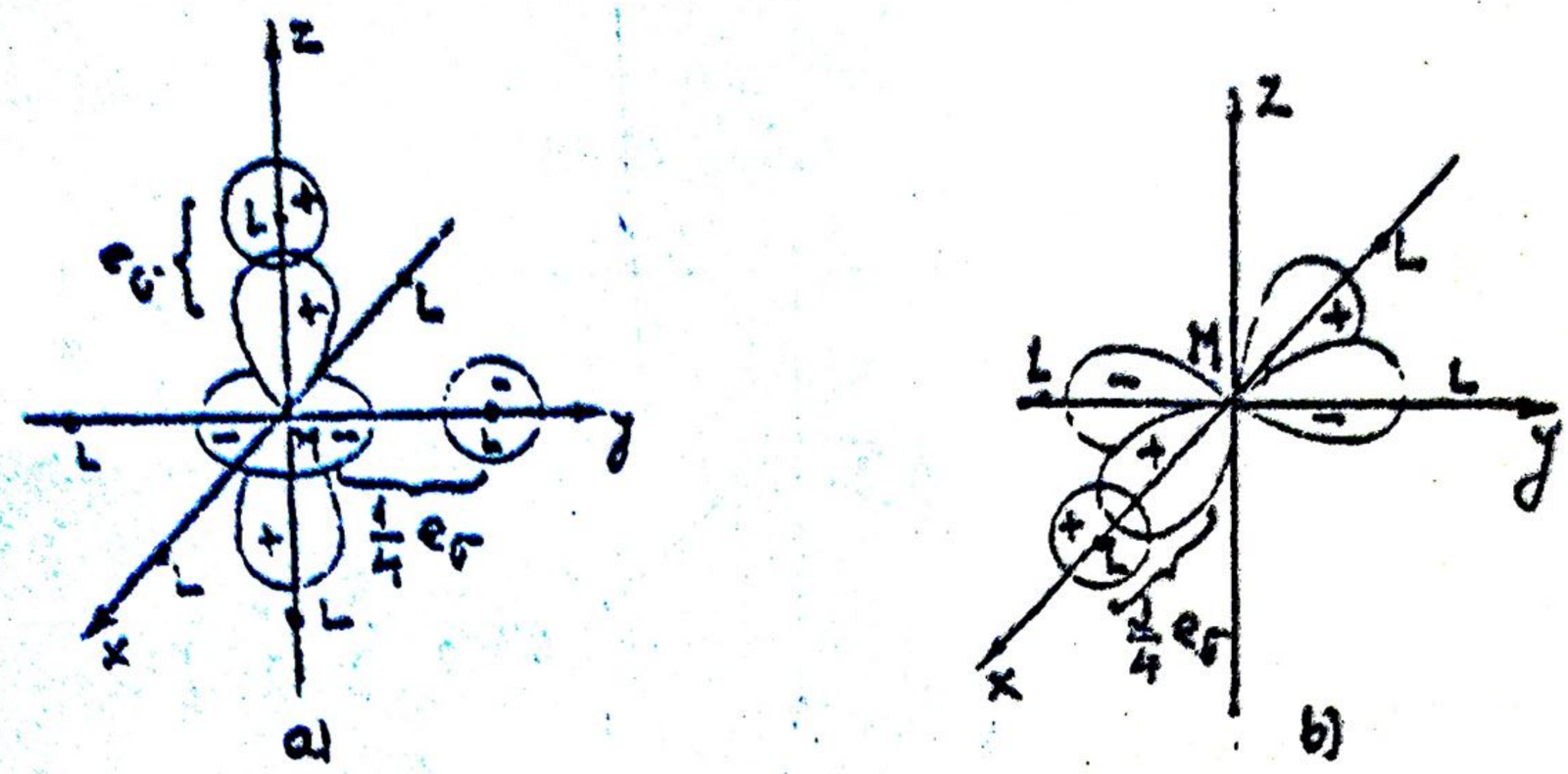


Fig. 3.28. Parametrii de acoperire angulară pentru legăturile: a) d_{z^2} - s_L; b) $d_{x^2-y^2}$ - s_L

Analog: $D(d_{z^2-y^2}, \sigma_1) = D(d_{x^2-y2}, \sigma_2) = D(d_{z^2-y^2}, \sigma_3) = D(d_{z^2-y^2}, \sigma_4) = \frac{\sqrt{3}}{2}$;

$$D(d_{z^2-y^2}, \sigma_5) = (d_{z^2-y^2}, \sigma_6) = 0$$

$$< d_{z^2-y^2} |V| d_{z^2-y^2} > = (\frac{3}{3} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4})\, e_\sigma = 3e_\sigma \qquad 3.45.$$

Într-adevăr orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ au aceeași energie în câmp de simetrie octaedrică, rezultat obținut și în teoria câmpului cristalin.

Rezultatele obținute în relația (3.44), (3.45) sunt ilustrate în fig. 3.28. Orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} participă la formarea legăturilor de tip π:

$$D(d_{xy}, \pi^y_1) = -D(d_{xy}, \pi^y_2) = D(d_{xy}, \pi^y_3) = -D(d_{xy}, \pi^y_4) = 1$$

$$< d_{xy} |V| d_{xy}) > = < d_{zx} |V| d_{zx} > = < d_{yz} |V| d_{yz} > = 4\, e_\pi$$

$$e_{\pi x} = e_{\pi y} = e_\pi$$

Prin urmare, parametrul de scindare în Modelul Acoperirii Angulare, pentru un cromofor octaedric, are valoarea

$$10\, Dq = 3\, e_\sigma - 4\, e_\pi$$

Este evident că anumiți liganzi care nu participă la formarea de legături π cu ionul metalic au $e_\pi = 0$; molecula de amoniac și în general aminale în care orbitalii p ai atomului de azot sunt implicați în hibridizare sp^3.

Parametrii e_σ sunt întotdeauna pozitivi, pe când parametrii e_π pot avea valori pozitive și negative; în general $e_\sigma > |e_\pi|$, interacțiunile σ fiind mai puternice decât cele π.

4. REZONANȚA ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)

Din punct de vedere al proprietăților magnetice, corpurile pot fi împărțite în următoarele grupe: diamagnetice, paramagnetice, feromagnetice și antiferomagnetice. Proprietățile acestora sunt determinate de prezența unor dipoli magnetici permanenți, fără însă ca acești dipoli să fie legați prin interacțiuni puternice. Dipolii magnetici răspunzători pentru paramagnetismul corpurilor pot fi dipoli magnetici permanenți ai electronilor sau ai nucleelor.

Înainte de a se lua în considerare problema RES pentru substanțele paramegnetice se face prezentarea rezonanței magnetice elementare, care stă la baza tuturor fenomenelor de rezonanță magnetică. Tratarea fenomenului de rezonanță elementară, cât și a celui de rezonanță paramagnetică se poate face atât clasic, cât și cu ajutorul mecanicii cuantice.

Ecuația de mișcare a unui moment magnetic elementar în câmp magnetic.

Pentru a deduce ecuația de mișcare a momentului magnetic elementar în câmp magnetic se pornește de la ecuația clasică a giroscopului (derivata momentului cinetic este egală cu momentul forțelor aplicate). Ținând seama ca între momentul magnetic și momentul cinetic al unei particule există relația:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar j$$

se obține

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{H}_0 \cdot \vec{\mu}) \qquad 4.1.$$

Soluția acestei ecuații conduce la existența precesiei Larmor a momentului $\vec{\mu}$ în jurul câmpului $\vec{H}_0$ cu viteza unghiulară $\vec{\omega}_0 = \mu \vec{H}_0$. Constanta γ este raportul giromagnetic și are, în cazul electronului liber, valoarea $17{,}6 \cdot 10^6 s^{-1} \cdot Oe^{-1}$.

În cazul experiențelor de rezonanță, în afară de câmpul magnetic static $\bar{H}_0$ se folosește și un câmp magnetic de microunde $\bar{H}_1$ cu amplitudinea H_m (în așa fel încât $H_m < H_0$) și polarizat circular într-un plan perpendicular pe câmpul magnetic static $\bar{H}_0$.

Folosind un sistem de coordonate rectangulare cu axa în lungul câmpului magnetic static H_0, câmpul magnetic total care acționează asupra momentului magnetic este

$$\bar{H} = \bar{i}H_m \cos\omega t + \bar{j}H_m \sin\omega t + \bar{k}H_0$$

unde ω este frecvența de rotație a lui $\bar{H}_1$ în planul xOy.

Se pune acum problema rezolvării ecuației de mișcare a momentului magnetic în jurul câmpului magnetic total. Pentru a simplifica și mai mult calculele, se consideră axa x' în lungul vectorului $\bar{H}_1$. În acest sistem de coordonate ecuația de mișcare a momentului $\bar{\mu}$ se scrie sub formă:

$$\frac{d'}{dt}\bar{\mu} = \frac{d}{dt}\bar{\mu} - \bar{\omega}\times\bar{\mu} \qquad 4.2.$$

unde prin $\frac{d'}{dt}$ s-a notat derivată în sistemul mobil.

Substituind (4.1.) în (4.2.) se obține:

$$\frac{d'}{dt}\bar{\mu} = \gamma(\bar{H}_0 \times \bar{\mu}) - \bar{\omega}\times\bar{\mu}$$

sau

$$\frac{d'}{dt}\bar{\mu} = \gamma(\bar{H}_0 \times \frac{\bar{\omega}}{\gamma})\times\bar{\mu}$$

Introducând notația

$$\bar{H}_{ef} = \bar{H}_0 - \frac{\bar{\omega}}{\gamma} \qquad 4.3.$$

se definește câmpul magnetic efectiv, care este situat în planul z'Ox' și se rotește împreună cu sistemul de coordonare mobil x'y'z'. Acest câmp are modulul:

$$H_{ef} = \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2\right]^{1/2}$$

și face cu câmpul magnetic constant H_o un unghi θ dat de relația

$$tg\theta = \frac{H_1}{H_0 - \frac{\omega}{\gamma}}$$

Ecuația de mișcare ce se obține în urma introducerii notației (4.3.) este

$$\frac{d'}{dt}\vec{\mu} = \gamma(\vec{H}_{ef} \times \vec{\mu})$$

Această ecuație se rezolvă ușor dacă se consideră un al doilea sistem de coordonate mobil x″y″z″, care are axa z″ în lungul câmpului $\vec{H}_{ef}$ și se rotește în jurul acestei axe cu o viteză unghiulară $\vec{\omega}' = \gamma\vec{H}_{ef}$.

În mod cu totul analog se poate obține ecuația de mișcare a momentului magnetic $\vec{\mu}$ scrisă în acest sistem de coordonate:

$$\frac{d''}{dt}\vec{\mu} = (\gamma\vec{H}_{ef} - \vec{\omega}') \times \vec{\mu}$$

Conform definiției lui $\vec{\omega}'$, rezultă:

$$\frac{d''}{dt}\vec{\mu} = 0 \qquad 4.4.$$

Această ecuație arată că în sistemul de coordonate x″, y″, z″ vectorul $\vec{\mu}$ este un vector fix.

În concluzie se poate spune că vectorul $\vec{\mu}$ execută o mișcare de precesie în jurul câmpului magnetic, $\vec{H}_{ef}$, cu o viteză unghiulară $\vec{\omega}'$. Situația descrisă mai sus esteilustrată de figura 4.1.

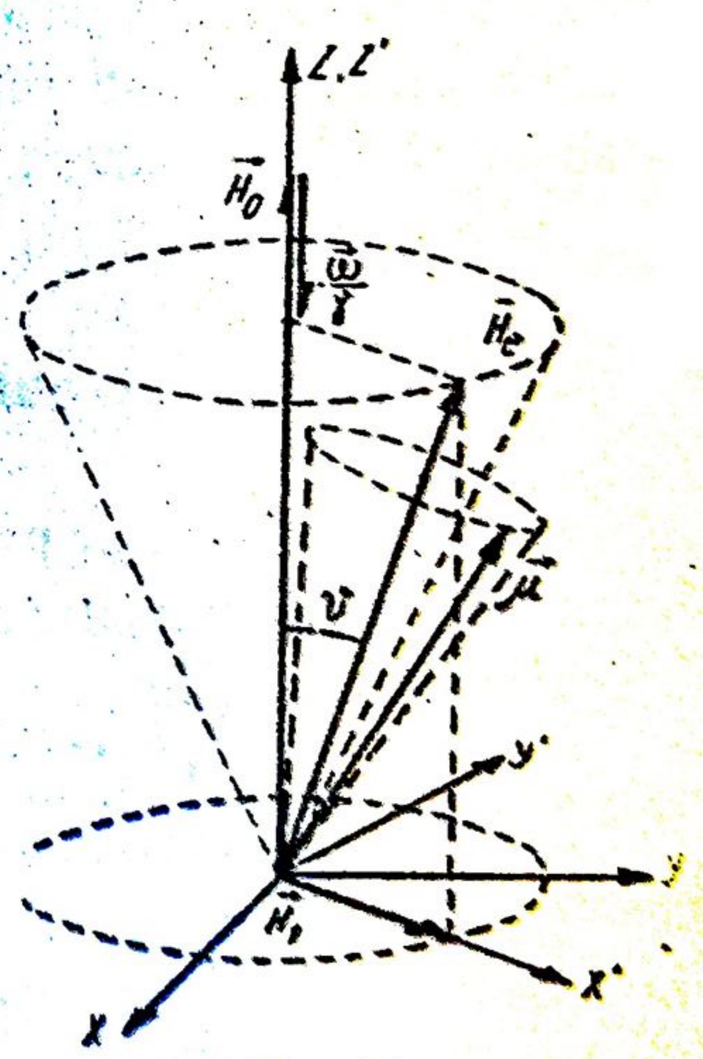


Fig. 4.1.

Fenomenul de rezonanță. O situație specială este atunci când frecvența $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ este egală cu frecvența Larmor $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ a momentului magnetic în jurul câmpului H_o. În cazúl acesta, conform ecuației (4.3.), câmpul efectiv se reduce la câmpul $\vec{H}_1$ și momentul magnetic precesionează în jurul lui $\vec{H}_1$ (fig. 4.2.).

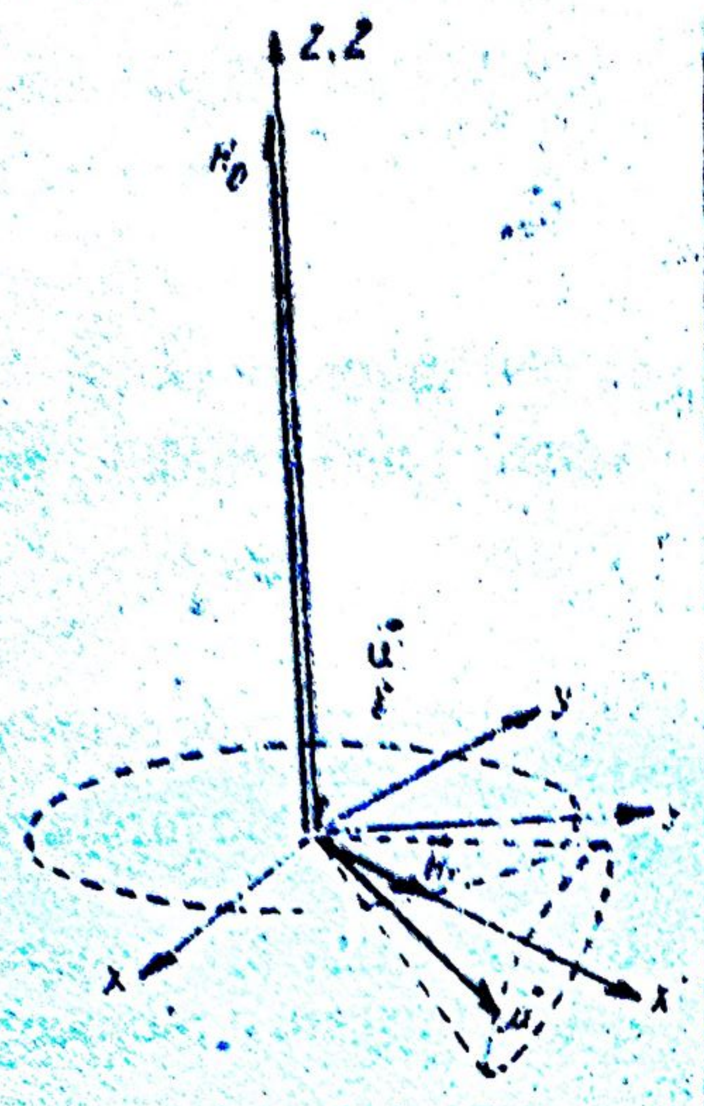


Fig. 4.2.

Dacă momentul magnetic caracterizează o particulă de spin $s = \frac{1}{2}$ și la momentul inițial acesta este dirijat în lungul câmpului magnetic static, conul de precesie al momentului magnetic în jurul câmpului $\vec{H}_1$, degenerează într-un plan. În cazul rezonanței, direcția momentului magnetic oscilează între direcțiile +z, și -z.

Fenomenul rezonanței magnetice se poate explica ușor cu ajutorul mecanicii cuantice pornind de la despicările Zeeman ale nivelelor energetice în câmp magnetic. În cazul rezonanței magnetice, cu ajutorul unui câmp de microunde se induc tranziții între două subnivele Zeeman determinate de câmpul constant H_o, care satisface condiția $H_o > H_m$. La trecerea de la un subnivel Zeeman la altul, numărul cuantic magnetic "m" are o variație impusă de regulile de selecție $\Delta m = \pm 1$, căreia îi corespunde o diferență de energie:

$$\Delta W = W_{m+1} - W_m = g\beta H_o(m+1) - g\beta H_o m = g\beta H_o.$$

Dacă cuanta de energie $h\nu_o$ asociată câmpului de microunde este egală cu diferența de energie între cele două subnivele Zeeman, atunci:

$$h\nu_o = g\beta H_o \qquad 4.5.$$

particula absoarbe energia de la câmpul de microunde și trece pe subnivelul Zeeman imediat superior. Aceasta este condiția de apariție a absorbției de rezonanță.

4.1. Hamiltonianul ionului paramagnetic introdus într-o rețea cristalină

Starea unui ion paramagnetic introdus într-o rețea cristalină și așezat într-un câmp magnetic static, este descrisă printr-un hamiltonian compus din mai mulți termeni:

$$H = H^o + H_{LS} + H_{SS} + H_Z + H_N + H_Q + H_D + H_C \qquad 4.6.$$

Termenul H^o reprezintă energia ionului liber, care nu depinde de spin:

$$H^0 = \sum_{k=1}^{n}\left(\frac{P_k^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_k}\right) + \sum_{k>j=1}^{n}\frac{e^2}{r_{kj}},$$

unde

P_k - este impulsul electronului,

r_k - rază vectoare a electronului față de nucleu,

r_{kj} - distanța dintre electronii k și j,

Z - numărul atomic al nucleului ionului considerat.

Primul termen din expresia lui H° reprezintă energia cinetică a electronilor, al doilea interacțiunea electrostatică între nucleu și electron, iar ultimul, interacțiunea electrostatică între diferiții electroni din ionul respectiv. Ca ordin de mărime, H° reprezintă partea principală a hamiltonianului (4.6.), având valoarea de circa 10^5 cm^{-1}.

Termenul H_{LS} reprezintă interacțiunea spin-orbită, care în cazul unui cuplaj Russel-Saunders are expresia

$$H_{LS} = \lambda LS,$$

unde λ este constanta interacțiunii spin-orbita. Ca ordin de mărime, energia interacțiunii spin-orbită este 10^2 cm^{-1} pentru ionii grupului fierului și 10^3 cm^{-1} pentru ionii pamanturilor rare.

Termenul H_{ss} reprezintă interacțiunea spin-spin și este

$$H_{ss} = \sum_{j,k} \frac{S_j S_k}{r_{jk}^2} - \frac{3(\vec{r}_{jk} S_j)(\vec{r}_{jk} S_k)}{r_{jk}^5} \qquad 4.7.$$

unde S_j, S_k sunt momentele de spin ale electronului j, respectiv k. Trecând la stările caracterizate prin numerele cuantice L și S și făcând transformări algebrice, se obține

$$H_{ss} = -\rho\left[(LS)^2 - \frac{1}{3}S(S+1)L(L+1)\right]$$

Interacțiunea spin-spin este de ordinul 1 cm^{-1}.

Pentru a ușura calculele ce urmează, este comod să se scrie (4.7.) sub forma:

$$\lambda_1 LS - \rho\left[(LS)^2 + \frac{1}{2}(LS) - \frac{1}{3}S(S+1)L(L+1)\right],$$

unde $\lambda_1 = \frac{1}{2}\rho$.

Termenul λ_1, LS se va include în continuare în termenul H_{LS}.

Termenul H_z reprezintă interacțiunea electronului cu câmpul magnetic exterior („termenul Zeeman") și este de forma

$$H_z = \beta \vec{H}(L + 2S)$$

Ca ordin de mărime, termenul Zeeman este 1 cm^{-1} în câmpuri magnetice de ordinul 10^3G.

Termenul H_N corespunde interacțiunii hiperfine și se compune din doi termeni:

$$H_N = H_{N1} + H_{N2}$$

unde

$$H_{N_1} = 2\gamma\beta\beta_N \sum_k \frac{(I_k - S_k)I}{r_k^3} + \frac{3(\vec{r}_k S_k)(\vec{r}_k I)}{r_k^5}$$

și

$$H_{N_2} = \frac{16\pi}{3}\gamma\beta\beta_N(\vec{r}_k)(S_k I)\cdot\delta,$$

β_N fiind magnetonul nuclear.

Termenul H_{N1} descrie interacțiunea dipol-dipol între momentele magnetice ale electronilor și momentul magnetic al nucleului, deci interacțiunea hiperfină anizotropă.

Termenul H_{N2} reprezintă interacțiunea de contact Fermi a electronilor „s" cu spinul nuclear (interacțiunea hiperfină izotropă). Interacțiunile H_N au ordinul de mărime 10^{-1} - 10^{-3} cm^{-1}.

Termenul H_Q reprezintă interacțiunea electrostatică cu momentul de cuadrupol „q" al nucleului

$$H_Q = \frac{e^2 q}{2I(2I-1)} \sum_k \left[\frac{I(I+1)}{r_k^3} - \frac{3(\vec{r}_k I)^2}{r_k^5} \right]$$

și are ordinul de mărime 10^{-3} cm^{-1}.

Termenul H_D descrie proprietățile diamagnetice

$$H_D = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k (\vec{H} \times \vec{r}_k)^2$$

și are ordinul de mărime 10^{-4} cm^{-1}.

În sfârșit, H_C reprezintă influența cânpului electrostatic cristalin. Câmpul cristalin poate fi:

- puternic (10^4 cm^{-1}), când are ordinul de mărime al energiei de interacțiune între electronii ionului considerat. Cazul acesta este important pentru cristalele cu caracter pronunțat covalent al legăturii chimice;

- mediu, când este de același ordin de mărime sau mai mare decât interacțiunea spin-orbita H_{Ls} a electronilor, dar este mai mic decât energia de interacțiune electrostatică a electronilor;

- slab, când este mic în comparație cu interacțiunea spin-orbita și nu poate s-o distrugă.

De exemplu, pentru ionii din grupa fierului, energia de interacție a ionului metalic cu câmpul cristalin este mai mare decât energia cuplajului spin-orbită dar mai mică decât interacțiunea electrostatică dintre electronii ionului (câmpul cristalin este câmp mediu). Pentru grupa platinei și pentru grupa paladiului interacția cu câmpul cristalin are același ordin de mărime ca și interacția electrostatică dintre lectroni; deci în acest caz câmpul cristalin poate fi considerat câmp puternic. Pentru ionii grupei pamenturilor rare și grupei actinidelor, interacția cu câmpul cristalin este mai slabă decât cuplajul spin-orbita (câmp slab).

După cum rezultă din datele asupra ordinului de mărime a diferitelor interacțiuni, ce intra în expresia hamiltonianului ionului paramagnetic introdus într-un cristal, acestea (cu excepția uneori a câmpului cristalin) sunt cu cel puțin un ordin de mărime mai mici decât termenul corespunzător energiei ionului liber, care nu depinde de spin (H^o). Luând în considerare acest lucru, se pot calcula, cu ajutorul teoriei perturbațiilor, funcțiile de undă și valorile proprii ale energiei corespunzătoare diferitelor interacțiuni, folosind funcțiile de undă proprii ale ecuației lui Schrödinger, corespunzătoare hamiltonianului H^o.

Clasificarea dată mai sus a câmpurilor cristaline după valoarea lor este din acest punct de vedere foarte utilă, întrucât arată în ce stadiu al calculului se poate considera câmpul cristalin ca o perturbație și de ce ordin.

4.2. Influența simetriei câmpului cristalin asupra scindării nivelelor energetice ale ionilor metalici din combinațiile complexe

Fie V(xyz) potențialul câmpului electric cristalin. Energia suplimentară a ionilor, datorită interacției cu câmpul electric cristalin este de forma:

$$W = ZeV_0 - e \cdot \sum_{i=1}^{z} V_i(x_i, y_i, z_i) \qquad 4.8..$$

i = toți electronii ionului,

V_o = potențialul în punctul în care se află nucleul,

V_i = potențialul în punctul în care se află electronul i, (e_i).

Dezvoltând V_i în serie Taylor în jurul lui V_o se obține:

$$V_i = V_0 + \left[\frac{\partial V_0}{\partial x}x_i + \frac{\partial V_0}{\partial y}y_i + \ldots\right] + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 V_0}{\partial x^2}x_i^2 + \frac{\partial^2 V_0}{\partial y^2}y_i^2 + \ldots\right.$$

$$\left.\ldots + 2\frac{\partial^2 V_0}{\partial x \cdot \partial y}\cdot x_i y_i + 2\frac{\partial^2 V_0}{\partial x \cdot \partial z}x_i z_i + \ldots\right] + \ldots$$

Ca urmare a simetriei rețelei, câmpul cristalin în dreptul nucleului este zero, adică:

$$\frac{\partial V_0}{\partial x} = \frac{\partial V_0}{\partial y} = \frac{\partial V_0}{\partial y} = 0$$

Apelând la unele cunoștințe din lucrarea [5], efectuând o mișcare de rotație asupra unui sistem, energia acestuia nu se schimbă. Deci într-o primă aproximație se pot neglija termenii patratici de forma: $\frac{\partial^2 V_0}{\partial x \cdot \partial y}$, precum și termenii de ordin superior.

În acest caz expresia care conține termenii patratici ia forma:

$$W_c = ZeV_o - e\left[V_o + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V_o}{\partial x^2}x_i^2 + \frac{\partial^2 V_o}{\partial y^2}y_i^2 + \frac{\partial^2 V_o}{\partial z^2}z_i^2\right)\right]$$

Dacă se fac următoarele substituții:

$$A = -\frac{e}{2}\frac{\partial^2 V_o}{\partial x^2}; B = -\frac{e}{2}\frac{\partial^2 V_o}{\partial y^2}; C = -\frac{e}{2}\frac{\partial^2 V_o}{\partial z^2};$$

Potențialul datorită interacției poate lua forma:

$$W_c = ze \cdot V_o - eV_o + A\Sigma x_i^2 + B\Sigma y_i^2 + C\Sigma z_i^2$$

Ținând seama de legea lui Laplace în punctul în care se găsește nucleul, suma parametrilor A, B, C este nulă:

$$A + B + C = O$$

Pentru a constata influența simetriei câmpului cristalin asupra scindării nivelelor energetice se disting următoarele cazuri:

- $A = B = C = O$ coordonatele x, y, z au același rol și deci este cazul simetriei cubice;
- $A = B \neq C$ numai coordonatele x și y păstrează același rol, iar axa OZ este axa de simetrie de ordinul 4 - simetrie tetragonală;

- A ≠ B ≠ C nu există axa de simetrie de ordinul 4, iar simetria este ortorombica.

Astfel, în cazul simetriei cubice, deoarece termenii patratici din seria potențialului sunt zero, ionii se comportă într-o primă aproximație ca ioni liberi.

Deci câmpul de simetrie cubică nu ridică degenerarea nivelelor energetice. În cazul simetriei axiale (tetragonale) deoarece există o direcție evidențiată a câmpului cristalin, se ridică parțial degenerarea (câmpul cristalin este mai puternic pe o direcție). Momntele magnetice (și cinetice) se orientează față de axa de simetrie, iar prin aplicarea câmpului magnetic exterior acestea se reorientează și precesionează în jurul unei direcții intermediare cuprinsă între axa de simetrie și direcția câmpului magnetic. Astfel câmpul magnetic ridică complet degenerarea și apare deci o magnetizare paralelă cu direcția în jurul căreia precesionează momentele magnetice.

În cazul simetriei ortorombice (simetrie joasă) nu există o direcție evidențiată a câmpului cristalin. Momentele magnetice (și cinetice) nu mai au o direcție unică după care să se orienteze și precesionează fiecare în jurul altei direcții. Prin aplicarea unui câmp magnetic exterior, din cauza orientării haotice a momentelor magnetice nu se mai simte apariția unei magnetizări, deci nu se mai produce o ridicare a degenerării (întotdeauna apariția unei magnetizări conduce la ridicarea degenerării). Așadar câmpul cristalin de simetrie joasă ridică complet degenerarea nivelelor energetice.

În tabelul 4.1 sunt prezentate scindările unui nivel energetic sub influența câmpurilor cristaline de diferite simetrii,

La numere cuantice mari apare o scindare a nivelelor degenerate chiar și în câmpuri cubice datorită termenilor de ordin superior din dezvoltarea potențialului în câmp cristalin (care inițial au fost neglijați).

Tabelul 4.1.

Valoarea nr. cuantic L(S)	Termenul spectral	Ordinul de degenerare la ionul liber	Ordinul de degenerare al unui nivel în câmpuri de diferite simetrii		
			Cubic	Tetragonal	Ortorombic
0	(S)	1	1	1	1
1	(P)	3	3	1; 2	1 : 1 : 1
2	(D)	5	2; 3	1; 1; 1; 2	1 : 1 : 1 : 1 : 1
3	(F)	7	1; 3; 3	1; 1; 1; 2; 2	1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1
nr. S					
3/2	-	4	4	2 : 2	2 : 2
5/2	-	6	2 : 6	2 : 2 : 2	2 : 2 : 2

În câmpuri ortorombice - la ioni cu număr par de electroni, toate nivelele sunt simple:

- la ioni cu număr impar de electroni, nivelele păstrează o degenerare dublă (degenerare Kramers) care nu poate fi ridicată prin câmp cristalin ci numai prin câmp magnetic exterior.

Este necesar să cunoaștem de la început două efecte:

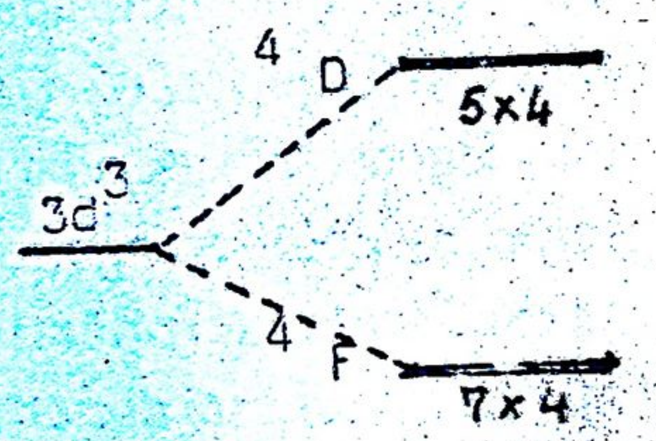
- Efectul John-Teller: orice sistem care prezintă un nivel energetic degenerat va distorsiona spontan, în așa fel încât degenerarea este ridicată. Ridicarea degenerării (reducerea la minim a degenerării) are loc datorită faptului că deplasarea nucleelor conduce la scăderea simetriei câmpului cristalin;

- Teorema Kramers: degenerarea nivelelor energetice ale ionilor într-o combinație complexă este complet ridicată de câmpul electric cristalin prin efectul John-Teller numai dacă numărul de electroni este par, altfel, va rămâne o degenerare de ordinul doi.

Pentru început să considerăm câteva exemple pentru a întări cele expuse mai sus:

Combinația complexă octaedrică a Cr^{3+} ($3d^3$).

a) Conform celor discutate la teoria câmpului cristalin, în urma interacției interelectronice se obțin temenii cuplajului „R-S" a căror scară energetice este:



b) În urma interacției cu câmpul liganzilor de simetrie octaedrică termenul stării fundamentale se scindează în termenii $^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$, ca în figura 4.3.

Câmpul cristalin de simetrie cubică (Oh) a ridicat degenerarea orbitală a termenului fundamental ^4F rezultat în urma interacției interelectronice, fiecare nivel rămânând cu degenerarea de spin de ordinul patru.

Între subnivelele orbitale distanța este $\equiv 10^4$ cm^{-1}. Dacă se aplică în continuare un câmp magnetic exterior se ridică degenerarea de spin (c). Între aceste nivele apar transiții cu aceeași frecvență, practic în spectru apare un singur semnal în câmp de simetrie Oh.

Dacă combinația complexă este deformată axial (simetrie tetragonală), câmpul cristalin, prin intermediul cuplajului spin-orbită, ridică parțial și degenerarea de spin (efectul John-Teller). Astfel, nivelul fundamental $^4A_{2s}$ se scindează în două dublete cu o distanță între ele de $\equiv 0{,}1$ cm^{-1}. (d).

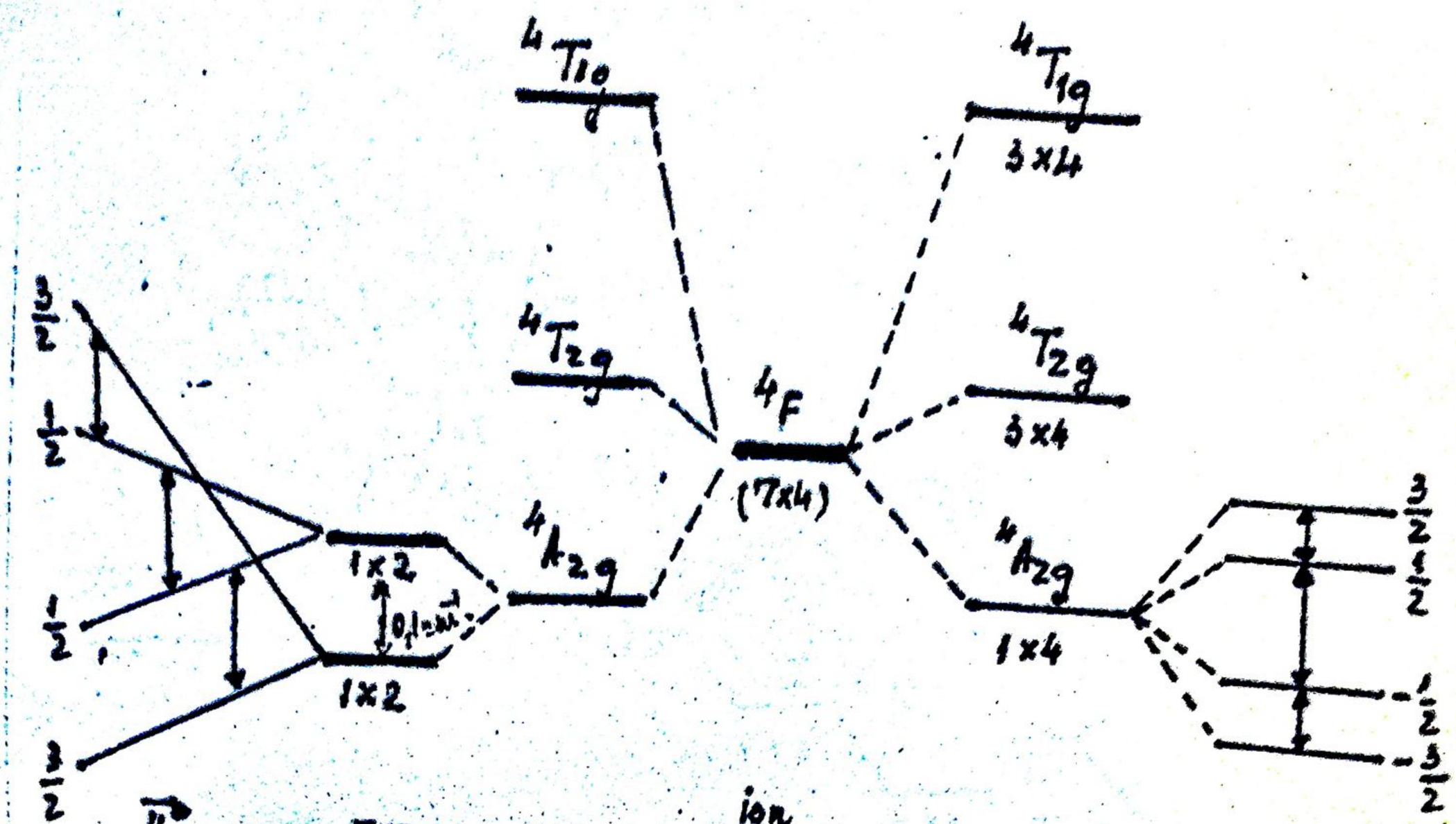


Fig. 4.3.

Prin palicarea câmpului magnetic exterior, $\vec{H}$, se ridică complet degenerarea de spin. Între subnivelele energetice care apar au loc tranziţii RES. Cele două spectre sunt diferite.

Combinaţia complexă octaedrică a $Co^{2+}(3d^7)$

În conformitate cu teoria echivalenţei golurilor, subnivelele energetice ale ionilor $3d^7$ sunt identice cu cele ale ionilor $3d^3$ cu singura deosebire că ordinea acestora este inversă.

Interacţiunea spin-orbită ridică degenerarea orbitală şi parţial pe cea de spin. Fiecare nivel orbital rămâne cu o degenerare de ordinul patru, care este ridicată prin aplicarea lui $\vec{H}_{ext}$. (Fig. 4.4 d)

Într-un câmp cu simetrie axială (efect John-Teller) termenul fundamental $^4T_{1g}$ se scindează în subnivelele prezentate în figura 4.4 e. În urma interacţiei spin-orbită se obţin două dublete ce păstrează degenerarea Kramers (f).

Seindarea nivelelor energetice pentru combinaţii complexe ce conţin ion metalic cu număr par de electroni.

$Ni^{2+}(3d^8)$; L = 3; S = 1; 2S + 1 = 3; ^3F.

Conform teoriei câmpului cristalin, ordinea nivelelor energetice este prezentată în fig. 4.5.

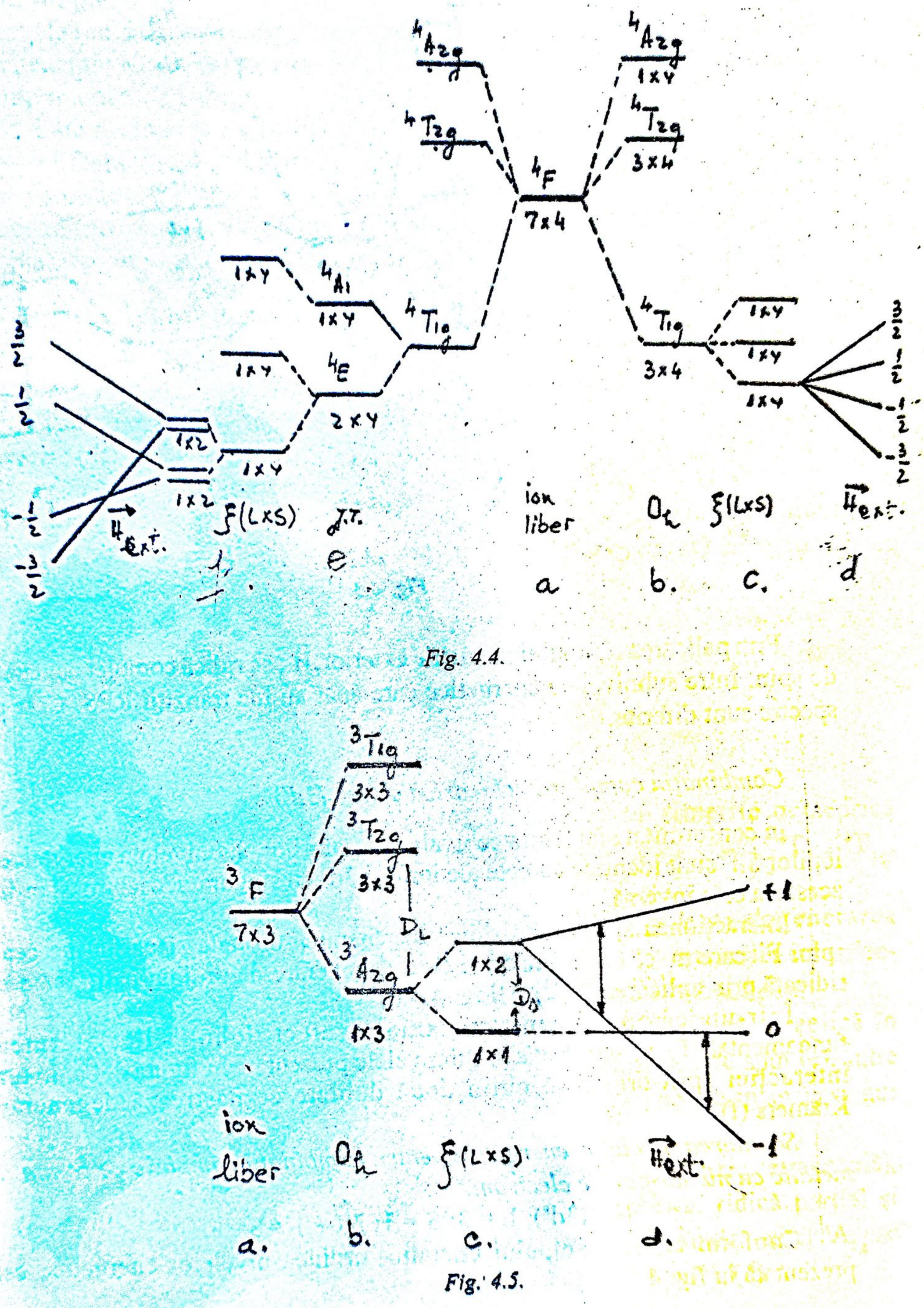

4A2g
4T2g
4F
7x4
1x4
4A1
1x4
4T1g
4E
2x4
1x4
3/2
1/2
1x2
1x2
-1/2
-3/2
H ext.
ion liber
Oh
ξ(LxS)
d.T.
e
4A2g
1x4
4T2g
3x4
4T1g
3x4
1x4
1x4
1x4
3/2
1/2
-1/2
-3/2
H ext.
ion liber
Oh
ξ(LxS)
a
b.
c.
d

Fig. 4.4.

3T1g
3x3
3T2g
3x3
3F
7x3
DL
3A2g
1x3
1x2
D0
4x1
+1
0
-1
H ext.
ion liber
Oh
ξ(LxS)
a.
b.
c.
d.

Fig. 4.5.

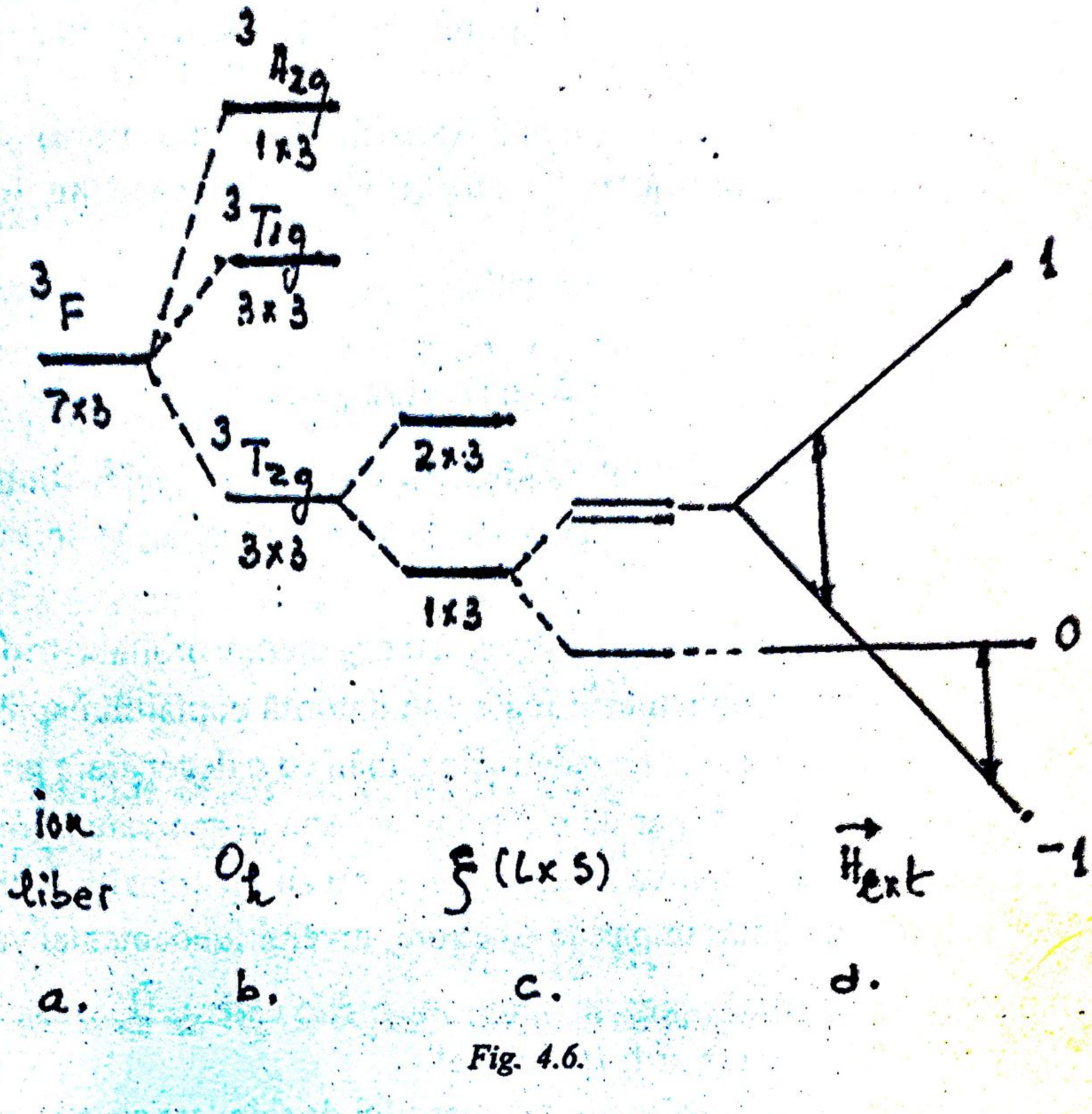


Fig. 4.6.

În cazul câmpului de simetrie cubică, în urma interacției cu acesta, degenerarea orbitală nu se mai poate ridica (b), dar prin intermediul cuplajului spin-orbită, câmpul cristalin ridică parțial degenerarea de spin (c). Prin aplicarea câmpului magnetic extern se ridică total degenerarea de spin (d).

Fiind în discuție ioni cu număr par de electroni, nu mai există degenerarea Kramers, care în câmp extern să se îndepărteze. Valorile parametrului de scindare datorită câmpului liganzilor, „D_L", fiind aproximativ 10^4 cm^{-1}, determină valori mici ale parametrului interacției de spin „D_s" (≅ 0,1 cm^{-1}), ceea ce conduce la observarea spectrelor RES.

Considerând ionul $V^{3+}(3d^2)$, ordinea nivelelor este prezentată în fig. 4.6.

4.3. Hamiltonianul de spin

Spinul efectiv. Factorul de scindare g

RPE se produce numai între nivelele cu energia cea mai joasă, care sunt de altfel cele mai populate. Dacă se notează cu $2S'+1$ numărul nivelelor cu cea mai joasă energie, atunci S' poate fi egal sau nu cu spinul real S. S' se numește spin efectiv.

Ex.: - Ionul Cr^{3+} în câmp axial; numărul de subnivele între care se produc tranzițiile electronice este patru.

$S' = 3/2 = S$ (sunt 3 tranziții, deci 3 electroni)

- Ionul Co^{2+}; numărul de subnivele între care au loc tranzițiile electronice este doi.

$$S' = \frac{1}{2} \neq S = 3/2.$$ (o singură tranziție; $S' = 1/2$)

În general, dacă nivelul fundamental este un singlet (unidimensional), scindările John-Teller ale degenerării de spin sunt mici, și spinul efectiv este egal cu spinul real.

Dacă nivelul fundamental păstrează o degenerare orbitală (tridimensională), scindările datorită unei simetrii joase sau datorită cuplajului spin-orbită vor fi de ordinul 100 cm^{-1}, iar noile subnivele rămân cu o degenerare minimă. Astfel:

- la ionii cu număr par de electroni, această degenerare minimă este unu, deci nivelul fundamental va fi un singlet și nu au loc tranziții RPE.

- la ionii cu număr impar de electroni, nivelul fundamental va fi un dublet Kramers care se va despica în câmp magnetic extern, $\vec{H}_{ext}$. Deci, aici spinul efectiv $S' = 1/2$, oricare ar fi spinul real.

În aceste condiții, valoarea parametrului de scindare spectroscopică „g. nu mai este cea dată de formula Landé (condiție de rezonanță):

$$h = g \cdot \beta \cdot H_{ext}$$

Acest fapt este determinat de:

- apariția structurii fine sau chiar hiperfine (deci, spectrul RES nu mai este ca în ionul liber)

- parametrul „g" depinde de direcția lui $\vec{H}_{ext}$ față de axele cristalului, adică el devine anizotrop, deci nu mai este un scalar (izotrop), ci este reprezentat de un tensor.

Acțiunea câmpului electrostatic cristalin asupra ionului metalic central din clasa Fe (W_{iE}; W_k; W_{LS}) într-o combinație complexă rupe cuplajul spin-orbită $(\vec{L} \times \vec{S})$, producându-se blocarea momentului orbital $\vec{L}$. Aplicarea unui câmp magnetic $\vec{H}_{ext}$ nu-l poate aduce „la ordine" pe $\vec{L}$ pentru a-l orienta după direcția sa. Acesta rămâne orientat pe direcția câmpului cristalin, iar proprietățile magnetice sunt date numai de momentul de spin.

Ruperea cuplajului spin-orbită este o rupere fictivă în sensul că momentul orbital, $\vec{L}$, este blocat, adică energia W_k depășește energia cuplajului $\vec{L}\times\vec{S}$. Totuși, deși $\vec{L}$ este blocat, cuplajul L x S rămâne. Datorită existenței cuplajului $\vec{L}\times\vec{S}$, momentul de spin va simți influența:

- a câmpului magnetic exterior $\vec{H}_0$ (se notează $\vec{H}_{ex}$ cu $\vec{H}_0$);
- cât și a unui câmp intern H_{in};

iar momentul de spin se va orienta față de câmpul magnetic total:

$$\vec{H}'_0 = \vec{H}_0 + \vec{H}_{in}$$

iar condiția de rezonanță va fi:

$$\vec{\nu} = \frac{g_s \cdot \beta}{h} \cdot \vec{H}'_0$$

unde H'_0 depinde de unghiul dintre $\vec{H}_0$ și $\vec{H}_{in}$.

Mărimea $\vec{H}'_0$ nu se poate măsura și în locul acesteia se folosește $\vec{H}_0$ prin relația:

$$g_s \cdot \vec{H}'_0 = \{g\}\vec{H}_0$$

Dependența lui $\vec{H}'_0$ de $\vec{H}_0$ este preluată de tensorul $\{g\}$:

$$\{g\} = \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix}$$

Tensorul $\{g\}$ înlocuiește mărimea scalară g_s.

Mărimea $\{g\} \cdot \vec{H}_0$ definește un vector cu componentele:

$$\begin{matrix} g_{xx} H_{ox} + g_{xy} H_{oy} + g_{xz} H_{oz}, \\ g_{yx} H_{ox} + g_{yy} H_{oy} + g_{yz} H_{oz} \\ \cdot \quad\quad \cdot \quad\quad \cdot \\ \cdot \quad\quad \cdot \quad\quad \cdot \\ \cdot \quad\quad \cdot \quad\quad \cdot \end{matrix}$$

Sistemul de axe ales este arbitrar. Dacă sistemul de axe se supune unei operații de rotație, orice tensor $\{g\}$ poate fi adus la forma:

$$\{g\} = \begin{Bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{Bmatrix}$$

Valorile g_x, g_y, g_z - sunt valorile principale ale tensorului {g}.

Deci, factorul de scindare spectroscopic, în cazul anizotropic este determinat de trei valori g_x, g_y, g_z; iar în cazul simetriei axiale, factorul „g" are numai două componente: $g_x = g_y = g\perp$ și $g_z = g\parallel$; în cazul simetriei cubice, O_h, factorul „g" are o singură valoare: $g_x = g_y = g_z = g$.

Se cunoaște din mecanica cuantică faptul că șirul de valori E_n pe care le poate lua o mărime fizică E, ce caracterizează o microstare, se poate determina cu ajutorul operatorului Ê.

Pentru a cunoaște valorile energiei nivelelor pe care se pot plasa electronii într-un ion metalic legat de liganzi, este necesar să se cunoască valorile proprii ale operatorului , care se obțin prin integrarea ecuației:

$$\psi = E_n\psi$$

Cunoscând poziția nivelelor energetice, se poate găsi poziția liniilor de rezonanță.

Expresia hamiltonianului este:

$$H = W_{IE} + W_{LS} + W_N + W_Q + W_K + W_H + W_h$$

unde:

$$W_{IE} = H_{SS};$$
$$W_K = H_C;$$
$$W_H = H_Z;$$
$$W_h = H_N.$$

Termenii W_{IE}, W_{LS} și W_K sunt, în general, mult mai mari decât W_H care determină tranzițiile electronice (RPE).

Problema rezolvării poziției tuturor nivelelor energetice este foarte greoaie, de aceea pentru studiul RES interesează numai nivelele energetice cu cea mai joasă energie care sunt cele mai populate și, ca atare, pot fi neglijați termenii din hamiltonian care definesc nivelele superioare.

Pornind de la această idee, Abragam și Pryce au elaborat o metodă de studiu numită HAMILTONIANUL DE SPIN:

Astfel, Hamiltonianul cuprinde numai termenii care definesc nivelele inferioare ale stării de spin efectiv în câmp cristalin intern și câmp magnetic extern.

$$= W'_H + W_{IE} + W_N + W_Q + W_h$$

Termenul W'_H determină ordinul de mărime al energiei unui nivel și reprezintă energia de interacție a momentului magnetic efectiv $\vec{\mu}_s$ cu câmpul extern $\vec{H}_0$:

$$W'_H = -\vec{\mu}_s \cdot H_0 = gS\beta \cdot H_0$$

Factorul de scindare g este înlocuit cu termenul {g}. Alegând axele de simetrie x, y, z produsul dintre tensorul {g} și vectorul $\vec{S}$ este un vector cu componentele: g_xS_x; g_yS_y; g_zS_z, iar $W'_H = \beta(g_xS_xH_x + g_yS_yH_y + g_zS_zH_z)$

Termenii $W_N + W_Q + W_h$ dau structura hiperfină și sunt datorați influenței nucleului.

Termenul W_{IE} - determină structura fină și corespunde energiei de interacție a spinului efectiv cu câmpul cristalin prin intermediul cuplajului spin-orbită.

Deci, toți acești termeni acționează asupra ionului metalic când este introdus în câmpul cristalin. Pentru aflarea acestor termeni se folosește metoda perturbațională, utilizându-se numai coordonatele de spin.

Abragam și Pryce folosesc formulele pentru energia de perturbare de ordinul (1) și (2).

$$W^{(1)} = \langle 0|\hat{H}|0\rangle$$

$$W^{(2)} = \sum_n \frac{\langle 0|\hat{H}|n\rangle \cdot \langle n|\hat{H}|0\rangle}{W_0 - W_n}$$

și, în final, se obține termenul care conduce la structura fină:

$$\hat{W}_{IE} = D\left[\hat{S}_x^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \qquad 4.9.$$

unde D și E sunt constante de structură fină, și în cazul simetriei axiale E = 0. Formula devine:

$$\hat{W}_{IE} = D\left[\hat{S}_x^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] \qquad 4.10.$$

Dacă se exprimă operatorul S în dimensiunea h, D are semnificația de energie.

• Fie un ion metalic într-o combinație complexă, în care S = 3/2 în câmp magnetic zero.

Hamiltonianul devine:

$$\hat{H} = \hat{W}_{IE} = D\left[\hat{S}_x^2 - \frac{1}{3}\cdot\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)\right] = D\left[\hat{S}_x^2 - \frac{5}{4}\right] \qquad 4.11.$$

Valoarea reală a hamiltonianului se află integrând ecuația:

$$\hat{H}\psi = W\cdot\psi = E_n\psi$$

Valoarea lui $\hat{S}_x^2$ din ecuația de mai sus este:

$$W_{ii} = E_n = D\left[\hat{S}_x^2 - \frac{5}{4}\right] \Rightarrow \left[\hat{S}_x^2 - \frac{5}{4}\right] = \frac{E_n}{D} \Rightarrow \boxed{\hat{S}_x^2 = \frac{E_n}{D} + \frac{5}{4}}$$

Aceasta este seria discretă de valori (cuantificată) pe care le poate lua mărimea fizică reprezentată prin operatorul $\hat{S}_x^2$ (valorile proprii).

Se cunoaște faptul că mărimea fizică S_x poate lua valorile $\pm\frac{1}{2}$, $\pm\frac{3}{2}$. Deci, $\hat{S}_x^2$ va fi: 1/4 și 9/4.

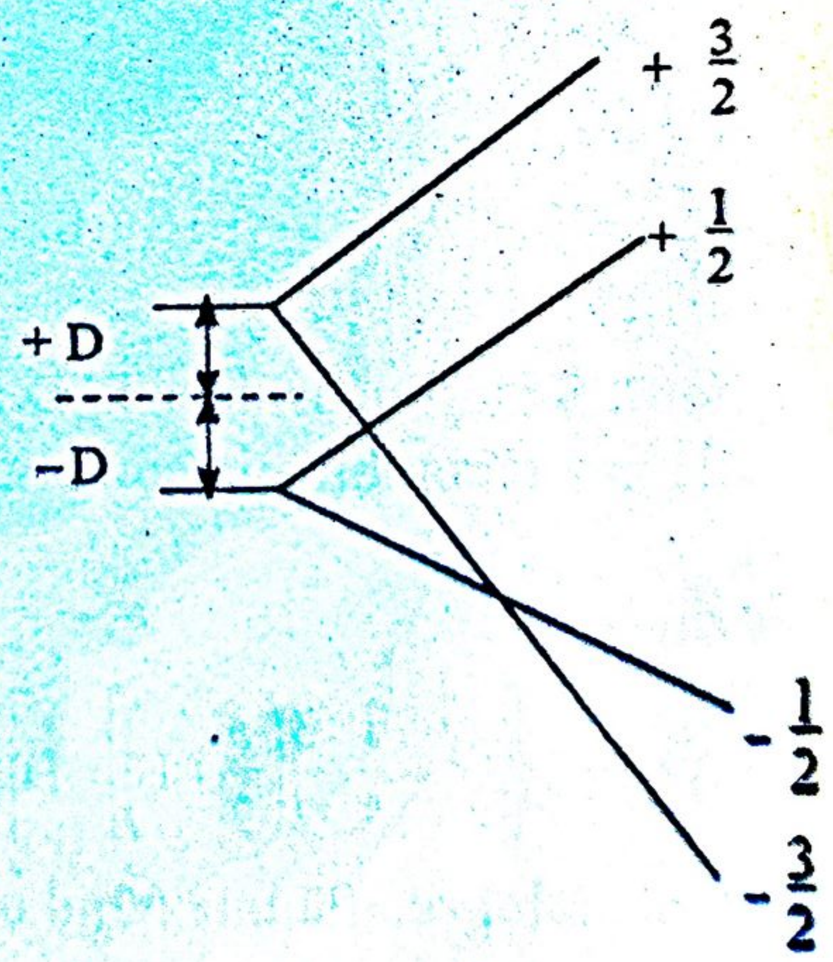
Prin înlocuire se obține:

$$\frac{E_1}{D} + 5/4 = \frac{1}{4} \Rightarrow E_1 = -D$$

$$\frac{E_2}{D} + 5/4 = 9/4 \Rightarrow E_2 = D \qquad \text{4.12.}$$

Deci, în câmp magnetic zero nivelul energetic este scindat, iar distanța dintre subnivele fiind egală cu 2D.

Prin aplicarea câmpului magnetic extern, $\vec{H}_0$, se obține spectrul de structură fină:



• Fie un ion metalic cu S = 5/2 în câmp magnetic zero.

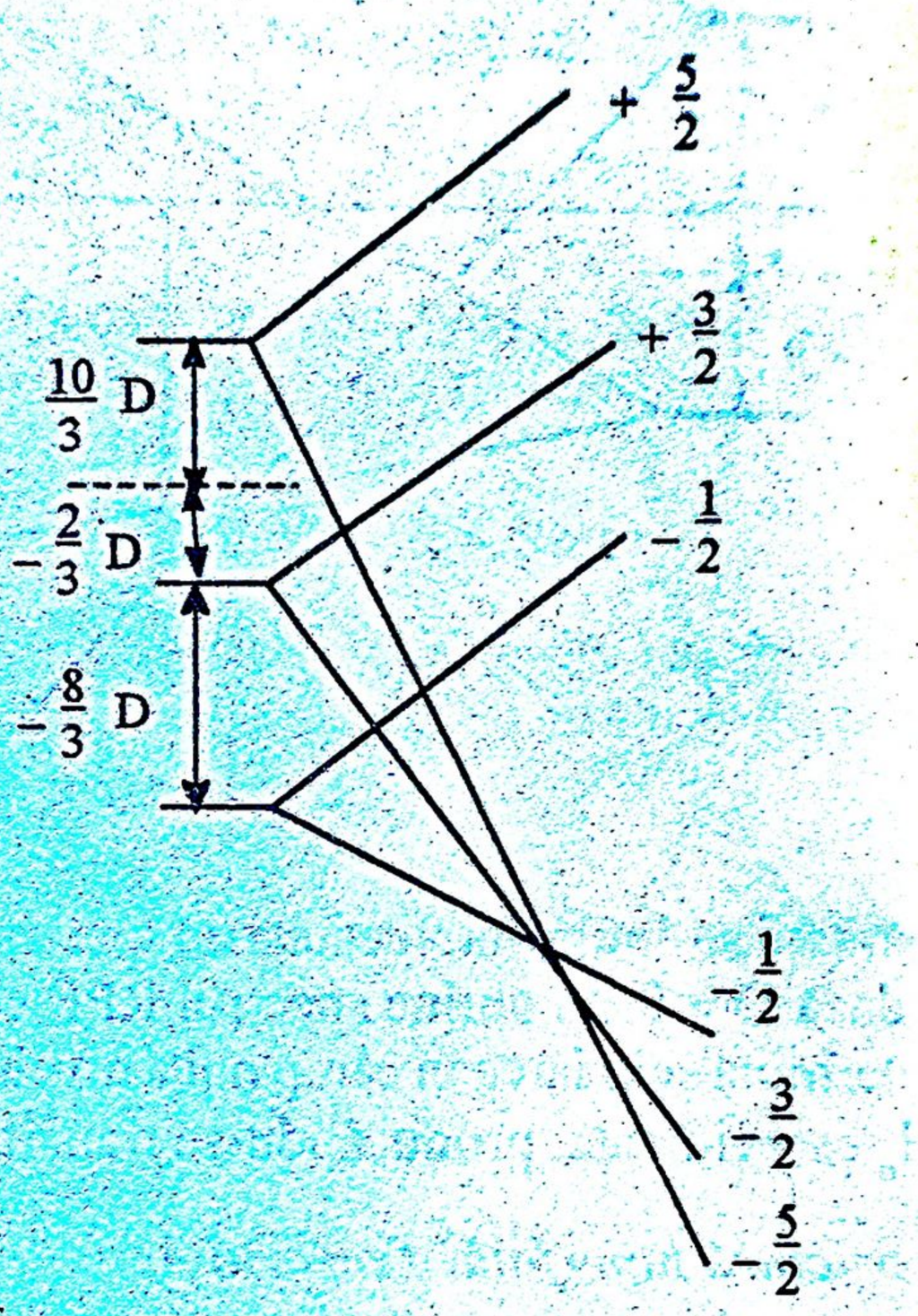
Aplicând formulele de mai sus, se obține:

$$\frac{E_1}{D}+\frac{35}{12}=\frac{1}{4}\Rightarrow\frac{E_1}{D}=\frac{1}{4}-\frac{35}{12},\quad E_1=-\frac{8}{3}D$$

$$\frac{E_2}{D}+\frac{35}{12}=\frac{9}{4},\quad E_2=-\frac{2}{3}D$$

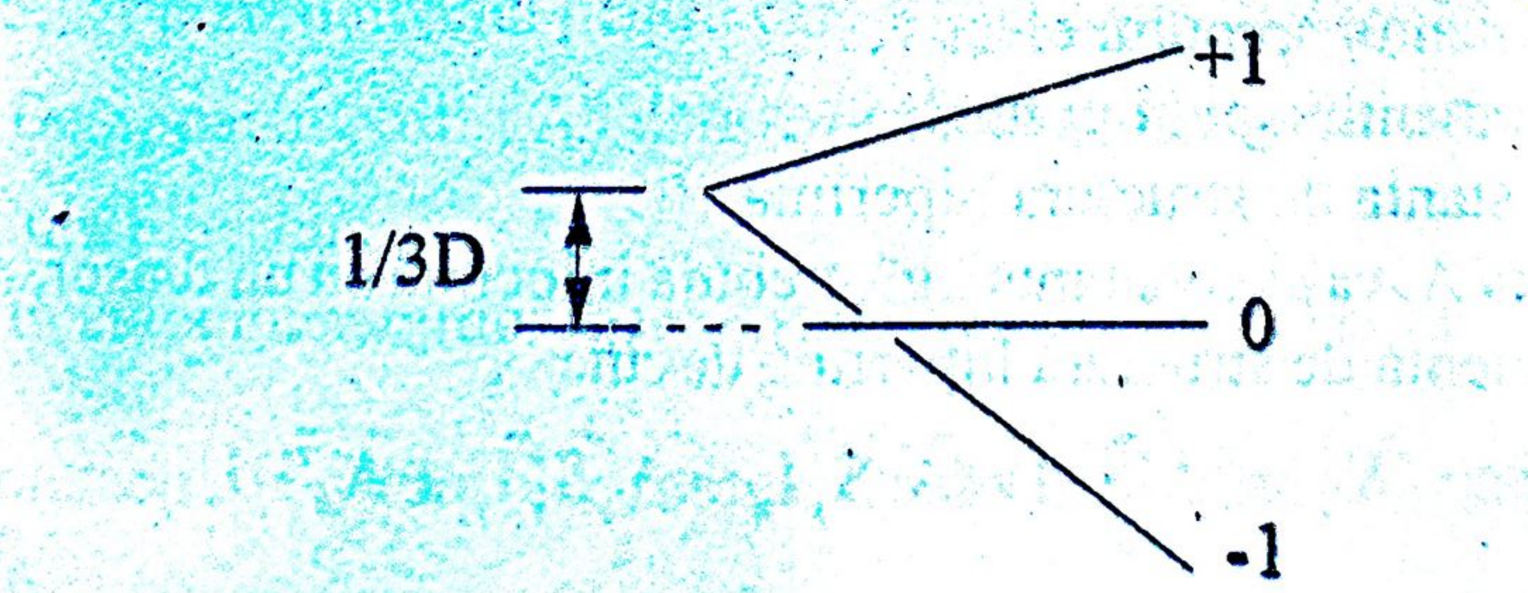
$$\frac{E_3}{D}+\frac{35}{12}=\frac{25}{4},\quad E_3=\frac{10}{3}D$$

Prin aplicarea câmpului magnetic extern se obține:



Pentru situațiile în care S = 1; 2 se vor face calcule analoge și:

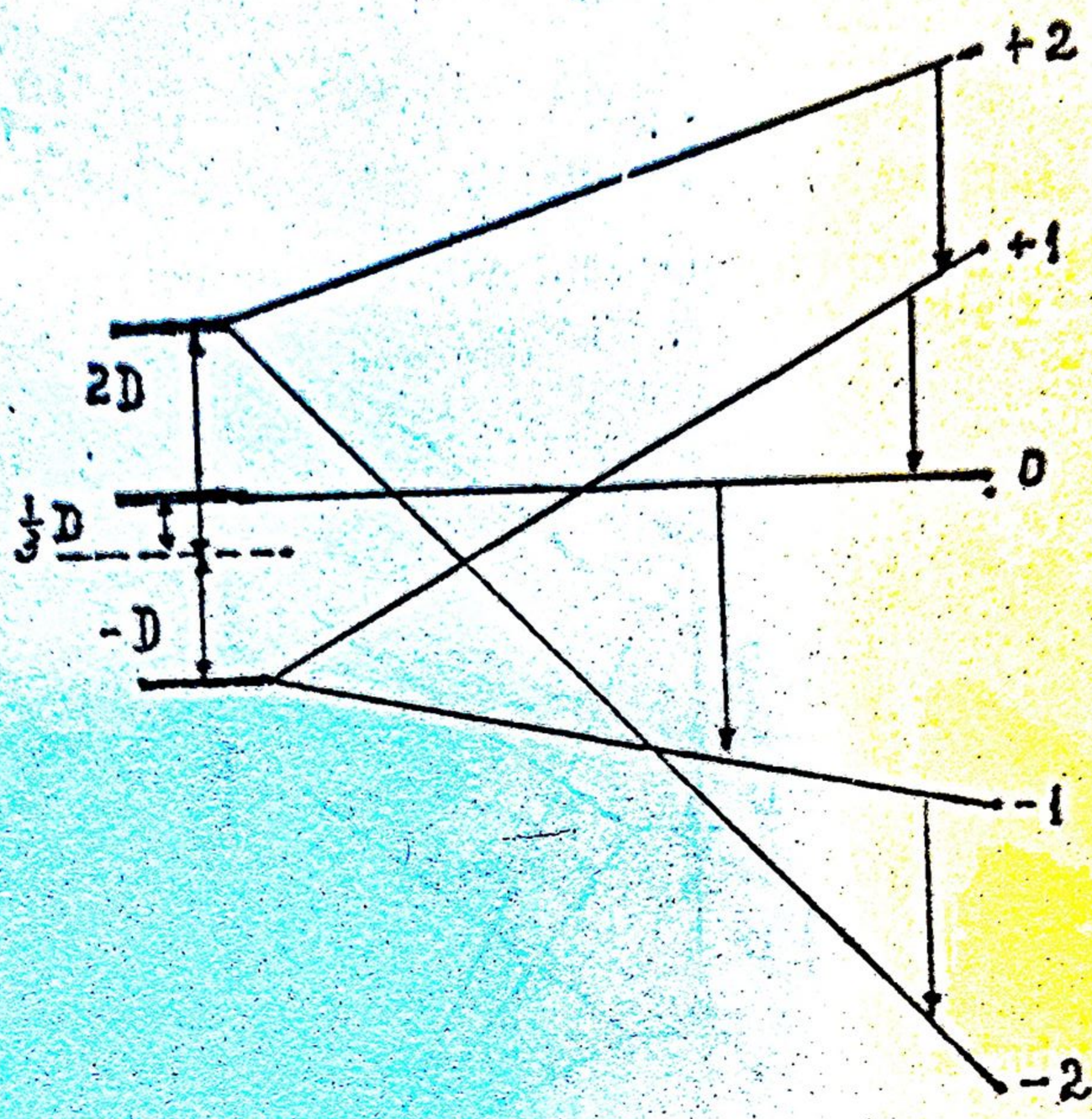
S = 1; $\frac{E_0}{D}+\frac{1}{3}\cdot 1(1+1)=1^2\quad \frac{E_0}{D}=1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}\quad E_0=D\cdot\frac{1}{3}$



S = 2;

$$\frac{E_1}{D} + \frac{1}{3}\cdot 2(2+1) = 4 \quad \frac{E_1}{s} = 4-2=2 \quad E_1 = D\cdot 2$$

$$\frac{E_2}{D} + \frac{1}{3}\cdot 2(2+1) = 1^2 \qquad E_2 = -D$$



Pentru aceste situații se obține întotdeauna un spectru cu 2S linii echidistante.

În concluzie, dacă $D \neq 0$, se obține spectrul RPE cu structură fină.

Mărimea D determină scindarea în câmp nul a nivelelor energetice, scindare care în prezența H_0 este ridicată, producându-se tranzițiile de rezonanță.

Termenii de structură hiperfină. Tensorul A

Primul dintre termenii care determină structura hiperfină este indicat de interacția magnetică dintre nucleu și electronii ionului respectiv. Energia de interacție este:

$$W_N = A\cdot\bar{S}\cdot\bar{I}$$

unde $\bar{S}$ = momentul spinului efectiv;

$\bar{I}$ = momentul spinului nuclear;

A = constanta de structură hiperfină.

Constanta A, ca și constanta „g", trebuie înlocuită cu un tensor, astfel încât prima componentă de structură hiperfină devine:

$$\bar{W}_N = \{A\}\bar{S}\cdot\bar{I} = \bar{A}_x\bar{S}_x\bar{I}_x + \bar{A}_y\bar{S}_y\bar{I}_y + \bar{A}_z\bar{S}_z\bar{I}_z$$

Valoarea energiei de interacție dintre nucleu și electronii ionului metalic se poate exprima și prin formula din teoria Paschen-Back, în care momentul de spin al nucleului și, respectiv, al electronilor s-a înlocuit cu:

$$W_N = AM \cdot m$$

m = număr cuantic nuclear care ia valorile + I ... -I (2I + 1 - valori) și, respectiv, numărul cuantic de spin al electronilor „M" ce poate lua 2S + 1 valori.

Ex.: Cu^{2+} pentru care $S = \frac{1}{2}$ și $I = \frac{3}{2}$.

a) - Când H_o este intens:

Pentru o anumită stare de spin (o anumită valoare a lui S), energia ionului poate lua (2I + 1) valori corespunzând celor (2I + 1) orientări posibile ale momentului magnetic nuclear.

Deci, la câmpuri intense se obțin (2I + 1) (2S + 1) nivele energetice: (2.3/2 + 1) (2.1/2 + 1) = 8 nivele energetice.

b) - În cazul în care nu este aplicat câmpul magnetic ($H_o = 0$), cuplajul $\vec{S}$ x $\vec{I}$ nu mai este rupt, și acești doi vectori dau prin compunere un vector rezultant:

$$\vec{R} = \vec{S} + \vec{I},$$

definit prin numărul cuantic R, care poate lua valori cuprinse între |S + I| și |S - I|. Mărimea (2R + 1) reprezintă ordinul de degenerare totală a stării respective în câmp magnetic nul.

În cazul ionului Cu^{2+}, vectorul R poate lua valorile $S + I = \frac{1}{3} + \frac{3}{4} = \frac{4}{2} = 2$ și

$$(S - I) = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = / - 1 / = 1$$

Degenerarea fiecărei valori este: (2R+1)

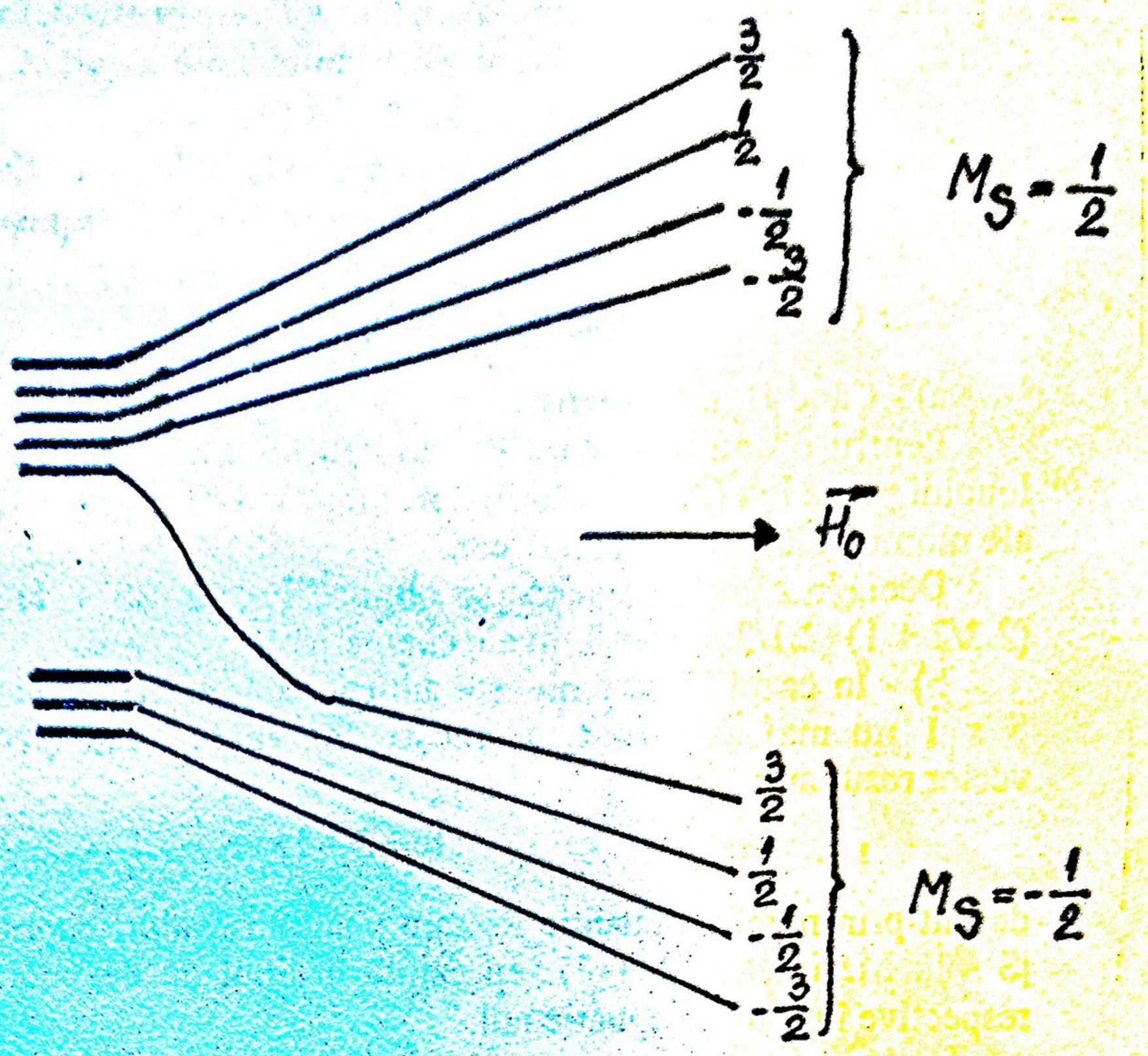
a) $(2 \cdot 2 + 1) = 5$

b) $(2 \cdot 1 + 1) = 3$

Pentru unul din cele două nivele (pentru care R = 2), ordinul de degenerare este 5, iar pentru nivelul pentru care R = 1, ordinul de degenerare este 3.

Deci, parametrul „A" definește distanța energetică dintre subnivelele de structură hiperfină.

În afara interacțiilor magnetice dintre nucleu și învelișul electronic mai au loc interacții de natură electronică. Dacă $I > \frac{1}{2}$, nucleul prezintă un moment



electric quadrupolar, Q, care interacționează cu câmpul electric creat de electronii ionului metalic.

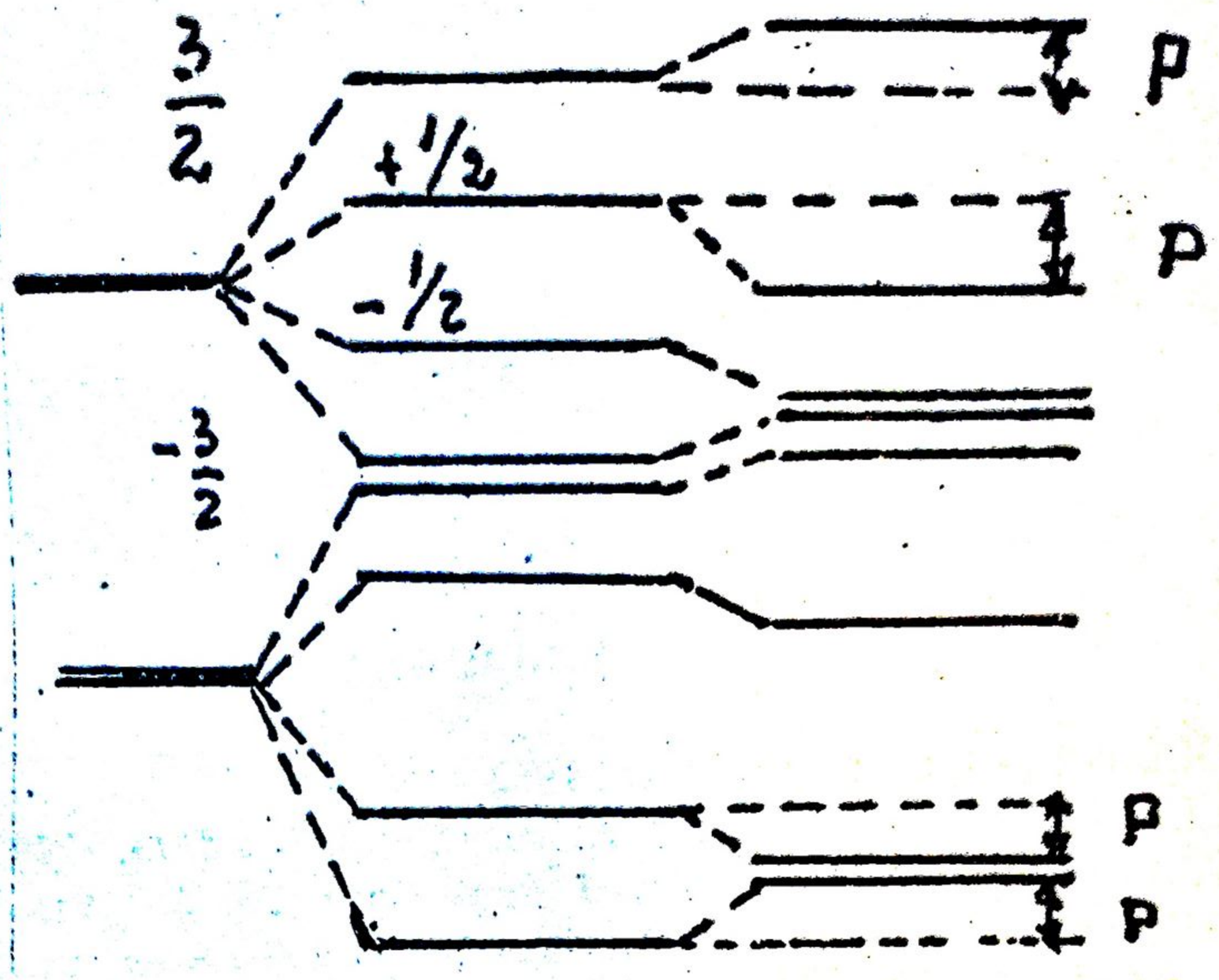
Energia de interacție quadrupolară poate atinge același ordin de mărime, ca și interacțiunea hiperfină de natură magnetică. În acest caz, se consideră ambele forme de energie. Dar, în majoritatea cazurilor predomină numai una dintre ele, iar cealaltă se neglijează.

Energia de interacție quadrupolară, în conformitate cu cele descrise anterior, este dată de ecuația:

$$\hat{W}_Q = P\left[\hat{I}_x^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right]$$

Interacțiunea quadrupolară deplasează subnivelele de structură hiperfină cu mărimi de ordinul P. Spectrele RPE nu se modifică într-o primă aproximație (fig. 4.6).

- Nivelele inferioare sunt apropiate, iar distanța cu care au fost deplasate este notată cu P;



a
Scindare în câmp nul

b
Scindare în câmp $\vec{H}_0$

c
Interacţiunea quadrupolară

Fig. 4.6.

- Nivelele superioare sunt deplasate spre energii mai mari.

În concluzie, ținând cont de toți termenii examinați, se obține forma generală a hamiltonianului de spin:

$$\hat{H} = \beta(g_x H_x \hat{S}_x + h_y H_y \hat{B}_y + g_z H'_z \hat{S}_z)$$

$$+ D\,S\left[\hat{S}_x^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) +$$

$$+ (A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A'_z \hat{S}_z \hat{I}_z) + P\left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] +$$

$$+ \underbrace{P'(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_x^2)}_{\text{dacă câmpul cristalin are o simetrie mai joasă decât cea axială}} + \underbrace{(-g_1 \beta_1 \vec{I} \cdot \vec{H}_0)}_{\text{interacţia dintre momentul magnetic nuclear şi } H_0 \text{ extern}}$$

Concluzie

- permite caracterizarea spectrelor RPE prin constantele g_x, g_y, g_z, D, A etc.

- se simplifică atunci când simetria câmpului cristalin este ridicată:

a) - pentru simetrie cubică:

$$g_x = g_y = g_z = g$$
$$A_x = A_y = A_z = A$$
$$D = E = P = P' = 0$$

b) - pentru simetrie axială;

$$g_x = g_y = g\perp ; g_z = g\| ;$$
$$A_x = A_y = A\perp ; A_z = A\| ;$$
$$E = P' = 0$$

BIBLIOGRAFIE

1. ORGEL L. E. - J. Chem. Soc. 4756, 1952.
2. BALLHAUSEN C. J.; WINTHER F - Acta Chem. Scand. 13, 1729, 1959.
3. ADAMSON A. W.; LIEHR A. D. - J. Amer. Chem. Soc. 85, 1963.
4. JÖRGENSEN C. K. - *Absorption Spectra and Chemical Bonding*, Pergamon Press Oxford, 1962.
5. NEGOIU D. - *Teoria electronică a combinațiilor complexe*, Editura Didactică și Pedagogică, București 1974.
6. FURLANI C. - Ann. Chim. (Roma) 48, 286, 1958.
7. FURLANI C. - *Autofunzioni di alcune configurazioni d^n in accoppiamento Russell-Saunders e loco proprieta di transformazione*, Triesta, 1957.
8. LAVER A. B. P. - *Inorganic electronic spectroscopy Elsevier Publishing Company Amsterdam*, London, New York 1962.
9. LAVER A. B. P. - *Inorganic electronic spectroscopy*, Toronto, 1984.
10. JÖRGENSEN C. K. - Moderns Aspects of Ligand Field Theory American Elsevier Publishing Company 1971.
11. GRIFFITH J. S. - The theory of transition metal ion Canbridge University Press 1961
12. BERSUKER L. B. - *Electronnoe stroenie i svoistra koordinationih coedinenii* 1976
13. DUFFY J. A. - Bonding, Energy Lebels and Bands in Inorganic Solids, New York - 1990
14. EBSWORTH E. A. V.; DAVID W. H. RANKIN; CRADSCK S.; RAYMOND K. - *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
15. RAO C. R. M.; FERRARO R. J. - *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*. Academic Press New York, 1970.
16. ALTHULER S. A.; KOZYREV B. M. - *Electron Paramagnetic Resonance* - Academic Press, New York, 1964.
17. SUSTMANN R.; WILLIAMS J. E.; DEWAR M. Y. S. - J. Amer. Chem. Soc. 91, 5350, 1969 și 92, 749, 1970
18. ROBY K. R. - Chem. Phys. Letters, 11, 6, 1971.
19. POPLE J. A.; BEVERIDGE D. L. - *Approximate Molecular Orbital Theory*. Mc Graw Hill Book Co., New York 1970.
20. MURREL J. N.; HARGET A. J. - *Semiempirical SCF - MO. Theory of Moleculs*. London, 1972.

Lucrarea de față a fost elaborată cu intenția de a prezenta procedeele cele mai utilizate în studiul stereochimiei combinațiilor complexe. Tematica dezvoltată în cuprinsul lucrării are în vedere aspectele generale referitoare la simetria moleculelor. Astfel, matematica, prin teoria grupurilor, își găsește aplicabilitatea în dezvoltarea fenomenului de hibridizare specific domeniului chimiei.

Conținutul capitolului trei cuprinde aspectele fundamentale care stau la baza teoriilor cuantice ale legăturii chimice în combinațiile complexe.

Deși teoria câmpului cristalin consideră legătura chimică pur electrostatică, totuși proprietățile optice și magnetice sunt excelent explicate pentru combinațiile complexe cu ion metalic central ce prezintă configurația electronică ,,d".

Metoda orbitalelor moleculare, care ia în considerare contribuția tuturor atomilor la ,,ansamblul molecular" nu poate fi rezolvată ,,ab initio", totuși modelele semiempirice, abordate destul de sumar, scot în evidență o corelare cu rezultatele teoriei câmpului cristalin în ceea ce privește stereochimia combinațiilor complexe.

ISBN: 973-575-080-5

331197

Lei 4600